



**Escola de Camins**

Escola Tècnica Superior d'Enginyeria de Camins, Canals i Ports  
UPC BARCELONATECH

## TESI DE MÀSTER

### Màster

**ENGINYERIA AMBIENTAL**

### Títol

**PRODUCTES DE CURA PERSONAL: IDENTIFICACIÓ DELS SEUS  
INGREDIENTS, DESTÍ AMBIENTAL I EFECTES  
(ECO)TOXICOLÒGICS**

### Autor

**ESTER PASTORET MARTÍN**

### Tutor

**SILVIA DÍAZ CRUZ  
ALEJANDRO JOSA GARCIA-TORNEL**

### Intensificació

**QUÍMICA AMBIENTAL**

### Data

**28 DE JUNY DE 2013**



Vist i plau:

Dra. M. Silvia Díaz-Cruz

Institut de Diagnòstic Ambiental i Estudis de l'Aigua (IDAEA)

Centre Superior d'Investigacions Científiques (CSIC)



## **RESUM**

La massiva utilització de cosmètics, productes d'higiene personal o perfums ha generat, en els darrers anys, un augment en la presència en el medi del compostos que conformen els productes de cura personal (PCPs). La recerca portada a terme fins al moment demostra la seva ubiqüitat en les diverses matrius estudiades: aigües naturals, residuals, fangs de depuradora, sediments i biota. Tot i que és sempre molt focalitzada en espècies aquàtiques, la toxicitat dels PCPs és un fet estudiat, son potencials bioacumuladors i alguns d'ells estan classificats com a disruptors endocrins.

En aquest estudi, en primer lloc s'ha realitzat una recopil·lació bibliogràfica sobre presències ambientals i toxicitats demostrades dels 5 grups de PCPs més importants: antimicrobians, fragàncies, parabens, repel·lents d'insectes i filtres solars. En segon lloc, s'ha optimitzat un mètode d'anàlisi per cromatografia de líquids acoblada a espectrometria de masses en tàndem per analitzar parabens i filtres solars en aigua, i s'han quantificat aquests compostos en aigües residuals de 20 estacions depuradores catalanes. S'ha comprovat l'eficient eliminació dels parabens en els processos convencionals de depuració i la deficient eliminació de la BP4, que arriba a concentracions de l'ordre de 1000 ng/L en efluent.

## **ABSTRACT**

The increasing use of personal care products (PCPs), such as shampoos, cosmetics or perfumes, has led to a rising presence of those compounds in the environment. Research carried out so far shows their ubiquity among water, sediment, sludge and biological matrixes. Even if toxicity investigations have almost always focused on aquatic organisms, PCPs toxicity is a fact. PCPs are actually potential bioaccumulators; furthermore, some of them are classified as endocrine disruptors.

In this study, first a bibliographic review was performed, examining environmental presence and toxicity of the main PCP groups: antimicrobials, fragrances, preservatives, insect repellents and UV filters. Second, a method based on liquid chromatography-tandem mass spectrometry was optimized for the analysis of preservatives and UV filters in water. These compounds were quantified in waste water from 20 Catalan waste water treatment plants. High removal efficiency in conventional treatment for preservative compounds was confirmed, while BP4 removal efficiency is low and concentrations of up to 1000 ng/L were found in the effluent.



## **AGRAÏMENTS**

En primer lloc, voldria donar les gràcies a la Dra. Sílvia Díaz-Cruz per donar-me l'oportunitat de fer aquest projecte dins del seu grup de recerca a l'Institut de Diagnòstic Ambiental i Estudis de l'Aigua (IDAEA) – Centre Superior de Investigacions Científiques (CSIC), i ajudar-me sempre que ho he necessitat. En aquest aspecte, també voldria agrair-li a en Daniel Molins la paciència que ha tingut amb mi i tot el que m'ha ensenyat durant aquests mesos, gràcies Dani. Aprofito també per agrair a tots aquells que heu fet que els dies de treball pel laboratori siguin més amens, gràcies per la bona acollida.

En segon lloc, no vull deixar d'agrair a tots aquells, amics, companys de màster i família, que m'heu donat suport d'una manera o altre, des de moral fins a lingüístic i de format, tot s'hi val, sola hagués estat molt difícil. No voldria deixar-me a ningú, gràcies a tots!





# ÍNDEX

LLISTAT D'ACRONIMS.....	I
LLISTAT DE FIGURES.....	III
LLISTAT DE TAULES.....	IV
1. INTRODUCCIÓ.....	13
2. OBJECTIUS .....	16
3. REVISIÓ BIBLIOGRÀFICA .....	17
3.1. Propietats fisicoquímiques .....	17
3.1.1. Desinfectants/Antimicrobians.....	18
3.1.2. Fragàncies .....	19
3.1.3. Repel·lents d'insectes .....	22
3.1.4. Conservants (Parabens) .....	22
3.1.5. Filtres solars .....	24
3.2. Presència ambiental i toxicitat.....	29
3.2.1. Desinfectants/Antimicrobians.....	29
3.2.2. Fragàncies .....	34
3.2.3. Repel·lents d'insectes .....	38
3.2.4. Conservants (Parabens) .....	39
3.2.5. Filtres solars .....	43
3.3. Anàlisi de PCPs en mostres ambientals. Estat de l' art .....	48
4. DETERMINACIÓ EXPERIMENTAL DEL CONTINGUT DE PCPs EN AIGÜES RESIDUALS .....	50
4.1. Selecció de compostos.....	50
4.2. Reactius, materials i instrumentació.....	51
4.3. Optimització del mètode .....	51
4.4. Aplicació de la metodologia optimitzada: anàlisi de PCPs en mostres d'aigua residual de 20 EDARs de Catalunya.....	57
4.4.1. Presa i conservació de la mostra .....	58
4.4.2. Incidències durant l'anàlisi.....	58
4.4.3. Paràmetres de qualitat del mètode .....	59
4.4.4. Resultats.....	59
5. DISCUSSIÓ DELS RESULTATS.....	66
6. CONCLUSIONS .....	69
BIBLIOGRAFIA.....	71
ANNEX 1	
ANNEX 2	

## LLISTAT D'ACRONIMS

- CE** – Energia de Col·lisió
- COPs** – Contaminants Orgànics Persistents
- CP** – Coeficient de Perillositat
- CV** – Voltatge de fragmentació
- EC<sub>50</sub>** – Concentració Efectiva per a la meitat de la població
- EDAR** – Estació Depuradora d'Aigües Residuals
- EDC** – Disruptors Endocrins
- ESI** – Ionització per Electroesprai
- GC** – Cromatografia de Gasos
- H-eq** – Habitants Equivalents
- HPLC** – Cromatografia de Líquids d'Alta Resolució
- ILOD** – Límit de Detecció Instrumental
- ILOQ** – Límit de Quantificació Instrumental
- LC** – Cromatografia de líquids
- LC<sub>50</sub>** – Concentració Letal per a la meitat de la població
- LLE** – Extracció Líquid-Líquid
- LOEC** – Concentració més baixa d'efectes observables
- MLOD** – Límit de Detecció del Mètode
- MLOQ** – Límit de Quantificació del Mètode
- MRM** – Monitoratge de Reacció Múltiple
- MS** – Espectrometria de Masses
- MS<sup>2</sup> o MS/MS** – Espectrometria de Masses en tàndem
- PCP** – Producte de Cura Personal
- PLE** – Extracció amb Líquids Pressuritzats
- PPCP** – Productes Farmacèutics i de Cura Personal

**QqLIT** - Analizador de masses en tàndem híbrid tipus Quadrupol-Trampa Linial de Ions.

**S/N** – Relació senyal-soroll de fons

**SPE** – Extracció en Fase Sòlida

**SPME** – Microextracció en Fase Sòlida

**UPLC** – Cromatografia de Líquids d'Ultra-alta Resolució

**US EPA** – Agència de Protecció del Medi Ambient dels Estats Units

**UV**- Ultravioleta

## LLISTAT DE FIGURES

Figura 1. Transformació de la MX en <i>musk xylene amines</i> (Font: Bester 2009) .....	20
Figura 2 Cromatograma MRM per la mescla de patrons a 30 ng/L .....	54
Figura 3. Rectes de calibració obtingudes per el propilparaben (a dalt) i la BP4 (a baix).....	56
Figura 4. Cromatograma corresponent a la mostra de l'influent de l'EDAR de La Llagosta .....	60
Figura 5. Aportació dels diferents parabens analitzats en les aigües residuals influents.....	63
Figura 6. Presència del filtre solar BP4 en totes les EDARS estudiades, tant en aigües residuals influents com efluentes.....	65

## LLISTAT DE TAULES

Taula 1. Criteris de potencial bioacumulatiu segons diverses normatives.....	17
Taula 2. Propietats fisicoquímiques dels desinfectants plantejats en aquesta recerca .....	19
Taula 3. Propietats fisicoquímiques de les fragàncies considerades en aquesta recerca. ....	21
Taula 4. Propietats fisicoquímiques dels repel·lents d'insectes considerats en aquesta recerca. ....	22
Taula 5. Propietats fisicoquímiques dels parabens considerats en aquesta recerca. ....	23
Taula 6. Propietats fisicoquímiques dels filtres solars considerats en aquesta recerca.....	25
Taula 7. Dades de presència ambiental relatives als compostos antimicrobians Triclosan, Triclocarban i Metiltriclosan .....	32
Taula 8. Dades de presència ambiental relatives a les fragàncies nitrogenades i policíclicues. ....	35
Taula 9. Dades de presència ambiental en aigua, relatives als repel·lents d'insectes. ....	38
Taula 10. Dades de presència ambiental relatives als conservants de la família dels parabens. ....	40
Taula 11. Resultats de toxicitat aguda dels parabens en <i>D. magna</i> i <i>V. fischeri</i> , entre parèntesi mínims i màxims (Terasaki et al.2009).....	43
Taula 12. Dades de presència ambiental relatives als filtres solars .....	46
Taula 13. Compostos seleccionats per a l'estudi.....	50
Taula 14. Condicions MRM per a la determinació dels PCPs per HPLC-QqLIT-MS i ions producte proposats.	52
Taula 15. Paràmetres de qualitat instrumental.....	55
Taula 16. EDARs de les aigües analitzades i característiques de disseny (Font: Agència Catalana de l'Aigua).	57
Taula 17. Paràmetres de qualitat del mètode .....	59
Taula 18. Concentracions dels parabens estudiats i del filtre solar BP4 en les aigües residuals influents i elfuents analitzades.....	62
Taula 19. Rendiments d'eliminació dels parabens i de BP4 en les depuradores estudiades. ....	64



## 1. INTRODUCCIÓ

Daughton i Ternes (1999) defineixen en el seu estudi que els productes de cura personal (PCPs) són aquelles substàncies caracteritzades *per l'ús directe que en fa el consumidor i pel fet que la seva utilització majoritària és d'aplicació directe al cos humà*. Normalment aquests compostos s'usen com a additius en cosmètics, productes d'higiene personal o perfums i colònies. Els PCPs inclouen milers de substàncies químiques de diferents propietats fisicoquímiques.

Hi ha poca informació disponible sobre el consum dels PCPs. Daughton i Ternes al 1999 senyalaven que la majoria dels productes de cura personal eren usats en quantitats molt importants, normalment de manera abusiva, superiors a les quantitats recomanades. Ortiz et al. (2012) van quantificar el consum a Espanya, principalment de productes farmacèutics, però també hi van incloure alguns productes de cura personal. La quantificació es va dur a terme extrapolant dades d'altres països estudiats per altres autors. En les estimacions de consums, el Galaxolide, una de les fragàncies que s'avaluarà en aquest estudi, estava entre els compostos més consumits en un rang d'entre 100 i 1500 tones l'any, juntament amb productes farmacèutics com l'ibuprofè i l'àcid acetilsalicílic.

La massiva utilització de cosmètics, productes d'higiene personal o perfums en les societats més desenvolupades en provoca, consegüentment, una aportació al medi ambient molt important. Els PCPs arriben a als ecosistemes aquàtics de forma directa, per exemple a les zones de bany (platja, rius, llacs) o indirectament a través de les estacions depuradores d'aigües residuals (EDARs), on sovint no són eliminats en la seva totalitat pels sistemes de sanejament convencionals. En qüestió de toxicitat, els estudis que s'han realitzat, indiquen toxicitats mitges a curt i llarg termini, majors o menors en funció del compost. La principal preocupació envers els PCPs és la bioacumulació així com la seva propensió a causar efectes endocrins i estrogènics (Brausch i Rand, 2011)

Dins d'aquest estudi, es consideraran 5 grups importants de productes de cura personal:

- **Antimicrobians/Desinfectants.** *Utilitzats en sabons, pastes de dents, col·lutoris bucal i cremes corporals entre d'altres. Són agents antibacterians i fungicides que s'usen per eliminar microorganismes y inhibir el seu creixement. Els més comuns són el triclosan (TCS) i el triclocarban (TCC).*

- **Fragàncies.** *Les fragàncies sintètiques es refereixen a un seguit de compostos amb estructures químiques similars usades en una gran quantitat de productes perfumats. Les principals són les fragàncies nitrogenades i les policíclicues.*
- **Repel·lents d'insectes** *Són compostos que un cop aplicats a la pell (o a altres superfícies) eviten o redueixen la possibilitat de que s'hi enfilin insectes. El més àmpliament usat es la N,N-dietil-meta-toluamida (DEET).*
- **Conservants (parabens).** *Malgrat la tendència d'evitar l'ús dels parabens degut al seu reconeixement com a disruptors endocrins; els parabens han estat els compostos més habitualment usats en els PCPs per a les seves propietats conservants, bactericides i fungicides (Peck 2006).*
- **Filtres solars.** *Els filtres UV són compostos que no només es troben en les cremes solars, sinó que també formen part de cosmètics, envasos de la indústria alimentària, plàstics, etc. S'utilitzen per absorbir les radiacions UVA i UVB i es poden classificar en filtres orgànics que absorbeixen les radiacions o en filtres inorgànics que les reflecteixen o dispersen (Gago-Ferrero et al. 2012).*

La preocupació creixent, no només envers els parabens, sinó de la majoria de productes de cura personal, està relacionada amb la seva potencial toxicitat. En relació als agents antimicrobians, segons diferents estudis, s'ha demostrat que tenen una toxicitat pronunciada en les algues i que a més a més, els microbis comencen a presentar-ne certa resistència. Pel que fa a les fragàncies, la Unió Europea va decidir limitar-ne l'ús de les nitrogenades en els productes de consum directe degut a les toxicitats mostrades, tant en el medi ambient com en humans (Pedrouzo et al. 2011). En la darrera publicació de l'Organització Mundial de la Salut sobre disruptors endocrins (State of Science of Endocrine Disrupting Chemicals 2012, WHO), els PCPs s'inclouen en les llistes de compostos químics coneguts com a disruptors endocrins (EDCs) o potencials EDCs. Es clasifiquen com a EDCs els antimicrobians, els parabens, algunes fragàncies i els filtres solars. Dins d'aquesta temàtica, s'ha realitzat i es continua realitzant recerca en la toxicitat dels parabens en humans, la seva relació amb el càncer de mama o la seva interferència amb les funcions reproductives masculines, entre d'altres afectacions a l'ésser humà (Darbe i Harvey 2008).

Un punt important relacionat amb la seva toxicitat és la possibilitat de bioacumulació i biomagnificació. Com es veurà més endavant, les solubilitats en aigua de la majoria de PCPs són baixes i, per tant, presenten un caràcter lipofílic que farà molt probable la seva bioacumulació en biota i humans.



Així doncs, a causa del potencial de bioacumulació dels PCPs, juntament amb la seva ecotoxicitat, ubiqüitat i la generalitzada utilització d'aquest productes en la majoria de societats són alguns dels factors que justifiquen la realització d'aquest projecte.

## 2. OBJECTIUS

Els objectius generals d'aquest projecte són els de **caracteritzar els productes de cura personal (PCPs)** a partir de bibliografia disponible fins l'actualitat així com **quantificar** una part d'aquests compostos en **aigües residuals** influents i efluents.

Els objectius específics es desglossen a continuació:

- Identificar els ingredients presents en els PCPs amb major risc toxicològic pel medi i el seu destí ambiental i seleccionar els compostos a estudiar.
- Identificar els mètodes analítics que s'utilitzen per a la seva detecció i quantificació.
- Desenvolupar i validar la metodologia analítica necessària en el cas que es tracta.
- Determinar experimentalment els compostos seleccionats en els influents i efluents de 20 EDARs catalanes més importants.
- Avaluar l'eficàcia de depuració d'aquests compostos en les EDARs estudiades.

### 3. REVISIÓ BIBLIOGRÀFICA

#### 3.1. Propietats fisicoquímiques

Les propietats fisicoquímiques dels PCPs determinaran quin serà el seu comportament en el medi ambient, és per això que és important conèixer-les bé. Aquest comportament es veurà reflectit en la presència i destí ambiental del compost (sediments, aigua, biota...) o en la seva toxicitat en organismes vius (peixos, algues, microinvertebrats...), ambdós aspectes es tractaran més endavant.

Les propietats fisicoquímiques que s'han considerat oportunes a tenir en compte per les substàncies dels diferents grups de PCPs que s'estudien són:

- **Massa molecular.** La massa molecular és la massa d'una determinada substància per mol d'aquesta substància. És una propietat física característica de cada substància pura que, a més a més, determinarà altres propietats i comportaments.
- **Log  $K_{ow}$ .** La constant de distribució octanol-aigua ( $K_{ow}$ ) expressa la partició d'un contaminant entre l'aigua i l'octanol en estat d'equilibri. La  $K_{ow}$  dona una estimació de la hidrofobicitat o tendència del contaminant a migrar de l'aigua cap a la matèria orgànica (fase lipídica), com més gran sigui la constant, generalment, major serà la tendència del contaminant a passar de l'aigua a la biota. La  $K_{ow}$  està inversament relacionada amb la solubilitat del compost en aigua. Aquest paràmetre normalment s'indica en la seva forma logarítmica. Log  $K_{ow}$  s'usa en models per estimar factors de bioacumulació i biomagnificació en biota. Malgrat que la bioacumulació es vegi influenciada per altres factors, de manera general es considera que un contaminant té potencial bioacumulador quan té una log  $K_{ow}$  a partir de 4-5 (vegeu Taula 1).

**Taula 1. Criteris de potencial bioacumulatiu segons diverses normatives**

Normativa	Log $K_{ow}$
"Green Chemistry Hazard Traits" Oficina d'avaluació de riscos de la salut i del medi ambient (OEHHA) de Califòrnia	$\geq 4$
Llei Canadenca per a la protecció del medi ambient (CEPA)	$\geq 5$
Conveni d'Estocolm sobre, contaminants orgànics persistents (COPs).	$> 5$

- **Solubilitat.** La solubilitat és la concentració d'un solut en una dissolució saturada a una temperatura determinada. La concentració inclou totes les entitats formades per la substància dissolta en la dissolució i depèn de la pressió i la temperatura (Costa, 2005). La solubilitat en aigua mesura la concentració de contaminant en l'aigua en estat d'equilibri. És una de les propietats més importants ja que influeix en la mobilitat, l'estabilitat i la transferència dels contaminants.

A continuació es fa un repàs de les estructures moleculars i les propietats fisicoquímiques dels PCPs que s'han volgut considerar en aquest projecte:

### 3.1.1. Desinfectants/Antimicrobians

El TCS i el TCC són desinfectants i antimicrobians que s'usen en sabons, pastes de dents i altres productes d'higiene personal. El metil-triclosan (MTCS)<sup>1</sup> és un producte de transformació del TCS que es degrada més lentament. Segons dades publicades al 2002, Singer i el seu grup de treball estimen, aproximadament i suposada, que es produïen 1500 tones/any de TCS arreu del món, de les quals 350 eren destinades a consum europeu. En relació al TCC s'estima que als EUA, s'usen entre unes 227 y 454 tones cada any (Halden i Paull 2005). A la Taula 2 es mostren les propietats dels tres compostos.

El TCS [*5-cloro-2-(2,4-diclorofenoxi)fenol*, n<sup>o</sup>CAS: 3380-34-59] té un pes molecular de 289.54 g/mol i és moderadament soluble en aigua de 1.2 mg/L (destil·lada a 25°C). El seu coeficient logarítmic octanol-aigua ( $\log K_{ow} = 4.66$ ), indica hidrofobicitat, i cert potencial, de bioacumulació (altres fonts indiquen, fins i tot,  $\log K_{ow}$  superiors). Un cop abocat a les aigües superficials, el TCS pot eliminar-se a través de la biodegradació, la fotòlisi i l'adsorció a sediments (conseqüència de  $\log K_{ow}$ ) amb diferents graus d'eliminació. Un dels mecanismes de fotodegradació descrits és la substitució d'un àtom de clor per un grup hidroxil (Sánchez 2007).

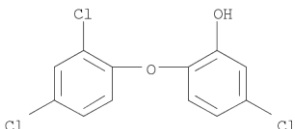
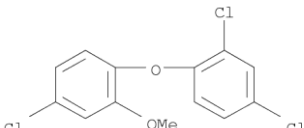
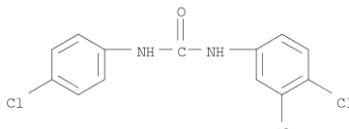
Pel que fa al MTCS, s'introdueix a les aigües superficials a partir, molt probablement, de la metilació biològica del TCS a les estacions depuradores d'aigües residuals. És més persistent al medi que el TCS, però es troben poques dades sobre la seva toxicitat (Balmer et al. 2004). El MTCS també presenta una  $\log K_{ow}$  superior al TCS (de 5.2) i una solubilitat menor de 0.64 mg/L. El TCC també mostra una hidrofobicitat relativament alta, amb una  $\log K_{ow}$  de 4.9 superior a la del TCS. El TCC es un co-contaminant del TCS; Halden i Paull (2005) varen mostrar la presència

---

<sup>1</sup> El Metil-triclosan no apareix a les llistes del INCI ni a la base de dades dels Ingredients Cosmètics de la Unió Europea (Cosmetic ingredients database – CosIng)

conjunta d'ambdós compostos, tant en aigües superficials com en efluent d'EDAR, com a conseqüència de propietats, usos i destins ambientals similars.

**Taula 2. Propietats fisicoquímiques dels desinfectants plantejats en aquesta recerca**

DESINFECTANTS/ANTIMICROBIANS					
Compost	nº CAS	Estructura	Pes molecular (g·mol <sup>-1</sup> )	Log K <sub>ow</sub> <sup>(a)</sup>	Solubilitat <sup>(c)</sup> (g·l <sup>-1</sup> )
Triclosan (TCS)	3380-34-5		289.54	4.66	1.20 x 10 <sup>-03</sup>
Metiltriclosan (MTCS)	4640-01-1		303.57	5.2 <sup>(b)</sup>	6.40 x 10 <sup>-04</sup>
Triclocarban (TCC)	101-20-2		315.58	4.9	1.00 x 10 <sup>-04</sup>

<sup>a</sup> Calculat a partir del programa LogKow (KowWin) desenvolupat per Syracuse Research Corporation

<sup>b</sup> Coogan et al., 2007

<sup>c</sup> En aigua a 25°C i pH 7 (SciFinder)

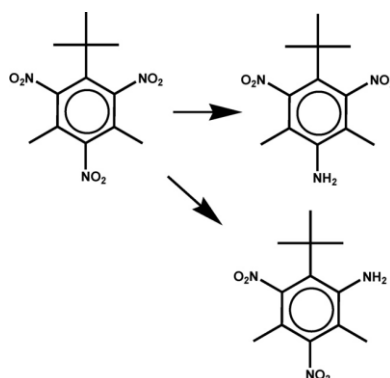
### 3.1.2. Fragàncies

Les fragàncies sintètiques són compostos que s'afegeixen als productes d'higiene personal, detergents i perfums, entre d'altres, per aportar-los olor. N'hi ha dues tipologies diferents: les nitrogenades i les policíclics. Al llarg d'aquesta memòria, per les fragàncies nitrogenades, s'utilitzarà el concepte anglès *nitro musk*<sup>2</sup>, degut a la seva àmplia i estandarditzada utilització. Es resumeixen les estructures, els números CAS i les propietats d'ambdós grups en la Taula 3.

- Les nitro musk van ser les primeres en ser produïdes. Les més emprades són: musk ambrette (MA), musk xylene (MX), musk ketone (MK), musk moskene (MM) i musk tibetene (MT). Aquest grup de fragàncies tenen totes una part aromàtica *nitro*. Aquests compostos poden transformar-se durant el tractament d'aigües residuals, així com en els processos metabòlics dels vertebrats, en compostos que continguin anilina,

<sup>2</sup> La traducció del terme anglosaxó "musk" al català és mesc, referent a la secreció olorosa de sabor amargant produïda per un mamífer, el mesquer.

una amina aromàtica. Probablement aquests compostos aromàtics són més tòxics que els compostos originals (Bester 2009).



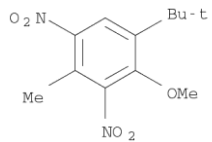
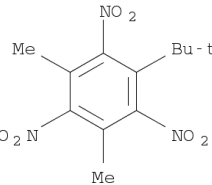
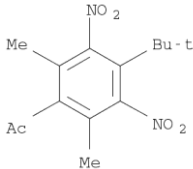
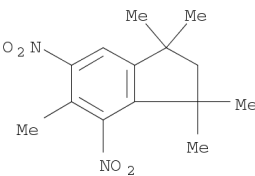
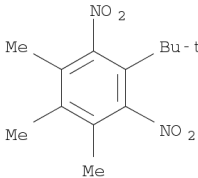
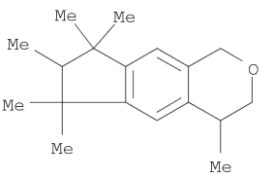
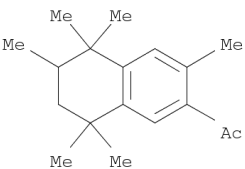
**Figura 1. Transformació de la MX en musk xylene amines (Font: Bester 2009)**

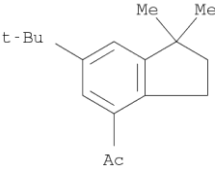
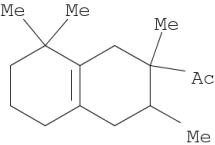
- Pel que fa a les fragàncies policícliques, malgrat n'hi hagi una varietat major, les dominants en el mercat són HHCB (Galaxolide) i AHTN (Tonalide), en aquesta recerca bibliogràfica també es contempla ADBI (Celestolide). Avui en dia són més usades que les fragàncies nitrogenades. Un aspecte característic de les fragàncies policícliques, és que són quirals, no són superposables a la seva imatge especular. Aquesta característica és molt important de cara a la indústria ja que majoritàriament només un enantiòmer és efectiu. Això també pot implicar la bioacumulació selectiva d'algun enantiòmer.

La majoria de fragàncies tenen un caràcter lipofílic, per la qual cosa tendeixen a acumular-se als sediments, als fangs de depuradora i a la biota. Els valors de  $\log K_{ow}$  estan compresos entre 4.17 i 6.35 (Taula 3), essent els de les fragàncies policícliques els més elevats.

Les fragàncies nitrogenades s'han anat reduint molt en el mercat i actualment a Europa només són presents en alguns perfums. També s'han reduït molt les quantitats de fragàncies policícliques utilitzades en la indústria dels detergents, fet que ha afavorit el descens dels nivells d'aquests compostos al medi. Per exemple, les concentracions d'HHCB als besucs del riu Rhine (Alemanya) van disminuir de 2710 ng/g de lípid al 1995 als 1960 ng/g lípid al 2003. Malgrat que aquestes concentracions i aquests usos han disminuït a Europa, els indicadors per els EUA i Àsia són molt diferents, arribant a valors similars als europeus de l'any 1995 (Bester 2009). Per exemple, l'HHCB figura a l'Agència de Protecció del Medi Ambient dels EUA (US EPA) en la llista de productes amb elevats volums de producció (*High Production Volume List*), amb dades de 2006, se'n produïa més de 450 tones/any (Peck 2006).

**Taula 3. Propietats fisicoquímiques de les fragàncies considerades en aquesta recerca.**

FRAGÀNCIES					
Compost	nº CAS	Estructura	Pes molecular (g·mol <sup>-1</sup> )	Log K <sub>ow</sub> <sup>(a)</sup>	Solubilitat <sup>(b)</sup> (g·L <sup>-1</sup> )
<b>NITRO MUSK</b>					
Musk ambrette (MA)	83-66-9		268.27	4.17	0.011
Musk xylene (MX)	81-15-2		297.27	4.45	2.30 x 10 <sup>-05</sup>
Musk ketone (MK)	81-14-1		294.31	4.31	0.014
Musk moskene (MM)	116-66-5		278.31	5.39	8.60 x 10 <sup>-06</sup>
Musk tibetene (MT)	145-39-1		266.3	5.18	2.60 x 10 <sup>-05</sup>
<b>POLYCYCLIC MUSK</b>					
Galaxolide® (HHCB)	1222-05-5		258.4	6.26	0.024
Tonalide (AHTN)	1506-02-1		258.4	6.35	0.018

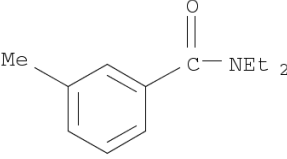
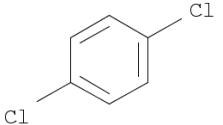
Celestolide (ADBI)	13171-00-1		244.38	5.93	0.027
<b>FRAGRANCE MIXTURE</b>					
OTNE (Iso-E-Super)	54464-57-2		234.38	5.18	0.026

<sup>a</sup> Calculat a partir del programa LogKow (KowWin) desenvolupat per Syracuse Research Corporation<sup>b</sup> En aigua a 25°C i pH 7

### 3.1.3. Repel·lents d'insectes

Dels repel·lents d'insectes, el DEET és l'ingredient més comú en els productes que s'usen per repel·lir els mosquits i altres tipus d'insectes. La US EPA classifica el DEET com a pesticida d'interior i d'ús residencial. Les característiques d'aquest compost es troben en la Taula 4, on també hi figura l'1,4-diclorbenzè (DCB). Respecte els altres compostos que s'inclouen en aquest apartat són els que presenten una menor constant octanol-aigua, i per tan una hidrofobicitat més baixa i menys tendència en acumular-se en els teixits grassos de la biota.

Taula 4. Propietats fisicoquímiques dels repel·lents d'insectes considerats en aquesta recerca.

<b>REPEL·LENTS D'INSECTES</b>					
Compost	nº CAS	Estructura	Pes molecular (g·mol <sup>-1</sup> )	Log K <sub>ow</sub> <sup>(a)</sup>	Solubilitat <sup>(b)</sup> (g·L <sup>-1</sup> )
N,N-deetil-m-toluamida (DEET)	134-62-3		191.27	2.18	7.5
1,4-diclorbenzè (DCB)	106-46-7		147	3.28	0.018

<sup>a</sup> Calculat a partir del programa LogKow (KowWin) desenvolupat per Syracuse Research Corporation<sup>b</sup> En aigua a 25°C i pH 7

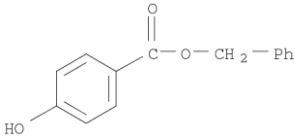
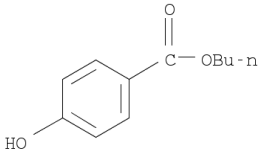
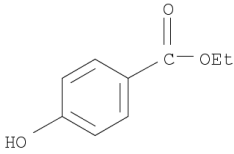
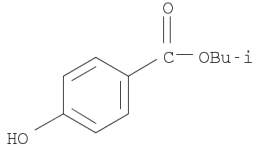
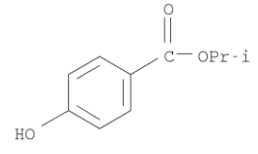
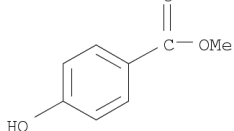
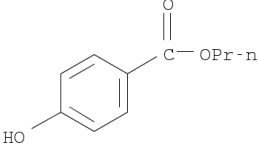
### 3.1.4. Conservants (Parabens)

Els parabens (àcids p-hidroxibenzoics) són conservants, utilitzats en cosmètics, productes de bany i higiene personal, farmacèutics i alguns tipus d'aliments (Daughton i Ternes 1999). Actualment hi ha set tipologies en ús: benzil, butil, etil, isobutil, isopropil, metil i propil



(Brausch i Rand 2011). D'aquests set compostos, el metilparaben (MP) i el propilparaben (PP) son els més comunament emprats en cosmètica (Peck 2006). En la Taula 5 se'n representa l'estructura, el pes molecular, la log  $K_{ow}$  i la solubilitat en aigua. Com s'observa, cap dels parabens presenta uns log  $K_{ow}$  superiors a 3.5.

Taula 5. Propietats fisicoquímiques dels parabens considerats en aquesta recerca.

PRESERVATIUS/PARBENS					
Compost	nº CAS	Estructura	Pes molecular (g·mol <sup>-1</sup> )	Log $K_{ow}$ <sup>(a)</sup>	Solubilitat <sup>(b)</sup> (g·L <sup>-1</sup> )
Benzilparaben (BzP)	94-18-8		228.24	3.28	0.15 <sup>(c)</sup>
Butilparaben (BuP)	94-26-8		194.23	3.47	0.5 <sup>(d)</sup>
Etilparaben (EP)	120-47-8		166.17	2.49	2.5 <sup>(e)</sup>
Isobutilparaben (i-BuP)	4247-02-3		194.23	3.4	4.3 <sup>(f)</sup>
Isopropilparaben (i-PP)	4191-73-5		180.2	2.91	1.2 <sup>(g)</sup>
Metilparaben (MP)	99-76-3		152.15	1.99	5.5 <sup>(h)</sup>
Propilparaben (PP)	94-13-3		180.2	2.98	1.1 <sup>(i)</sup>

<sup>a</sup> Calculat a partir del programa LogKow (KowWin) desenvolupat per Syracuse Research Corporation

<sup>b</sup> En aigua a 25°C

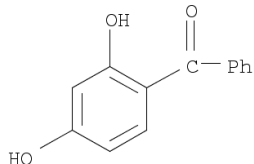
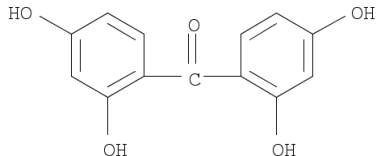
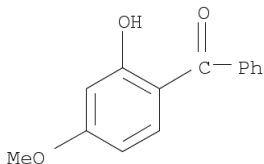
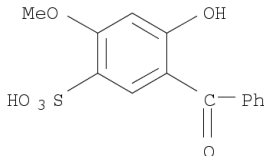
<sup>c</sup> pH 5.68; <sup>d</sup> pH 5.40; <sup>e</sup> pH 5.07; <sup>f</sup> pH 5.36; <sup>g</sup> pH 5.28; <sup>h</sup> pH 4.88; <sup>i</sup> pH 5.22

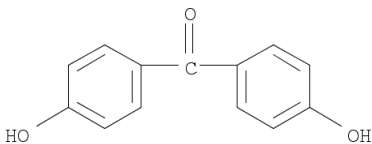
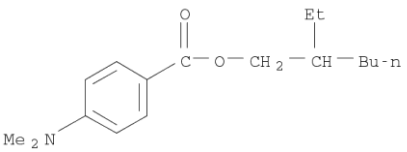
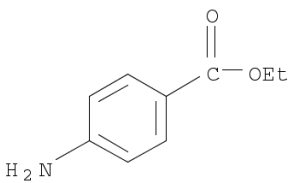
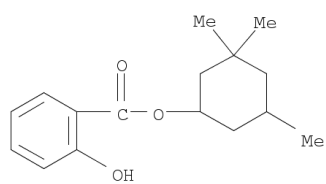
### 3.1.5. Filtres solars

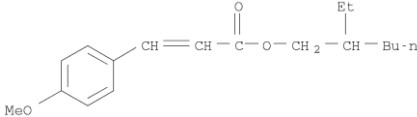
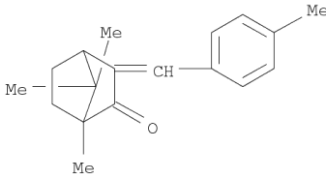
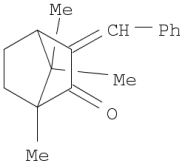
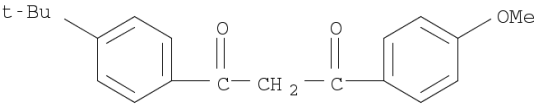
Finalment, els filtres solars (filtres UV) representen un grup de contaminants emergents molt importants ja que el seu ús ha crescut molt en les darreres dècades com a conseqüència de la cada vegada major preocupació per les radiacions solars (Gago-Ferrero et al. 2012). Els filtres UV poden ser tant orgànics (absorbents) com inorgànics (bloquejadors), però en aquesta revisió només es contemplaran els orgànics.

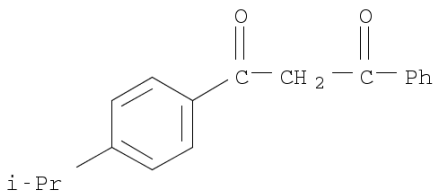
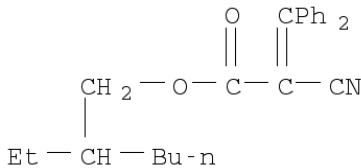
Els filtres UV, a banda de trobar-se en cremes solars, són presents en molts productes de cura personal i en qualsevol material que necessiti protegir-se del sol, per exemple, determinats envasos de plàstic. Les molècules dels filtres UV orgànics presenten una part aromàtica, i la cadena lateral pot presentar diferents graus de saturació. Alguns d'aquests filtres també són quirals. Les propietats fisicoquímiques es poden consultar en la Taula 6. Les constants octanol-aigua són molt variades dins els filtres solars, però en determinats grups se situen entre 5 i 6, com en els èsters de l'àcid salicílic i cinàmic (*Salicylates* i *Cinnamates* respectivament) i als derivats de la càmfora (*Camphor derivatives*).

Taula 6. Propietats fisicoquímiques dels filtres solars considerats en aquesta recerca.

FILTRES SOLARS					
Compost	nº CAS	Estructura	Pes molecular (g·mol <sup>-1</sup> )	Log K <sub>ow</sub> <sup>(a)</sup>	Solubilitat <sup>(b)</sup> (g·L <sup>-1</sup> )
<b>Benzophenones</b>					
Benzofenona-1 (BP1)	131-56-6		214.22	2.96	0.39 <sup>(c)</sup>
Benzofenona-2 (BP2)	131-55-5		246.22	2.78	0.98 <sup>(d)</sup>
Benzofenona-3 (BP3)	131-57-7		228.24	3.52	0.1 <sup>(e)</sup>
Benzofenona-4 (BP4)	4065-45-6		308.31	0.37	999 <sup>(f)</sup>

4,4 -Dihydroxybenzophenone (4DHB)	611-99-4		214.22	2.19	0.6 <sup>(g)</sup>
<b>p-Aminobenzoic acid derivatives</b>					
Ethylhexyldimethyl PABA (OD-PABA)	21245-02-3		277.4	5.77	4.10 x 10 <sup>-04</sup> (f)
Ethyl-PABA (Et-PABA)	94-09-7		165.19	1.8	1.6 <sup>(h)</sup>
<b>Salicylates</b>					
Homosalate (HMS)	118-56-9		262.35	6.16	0.021 <sup>(i)</sup>
<b>Cinnamates</b>					

Ethylhexyl methoxycinnamate (EHMC)	5466-77-3		290.4	5.8	$6.40 \times 10^{-03}$ (f)
<b>Camphor derivatives</b>					
4-Methylbenzylidene camphor (4MBC)	36861-47-9		254.37	5.92	0.017 <sup>(f)</sup>
3-Benzylidene camphor (3BC)	15087-24-8		240.34	5.37	0.034 <sup>(f)</sup>
<b>Dibenzoylmethane derivatives</b>					
Butylmethoxydibenzoylmethane (BM-DBM)	70356-09-1		310.39	4.51	$4.30 \times 10^{-03}$ (j)

Isopropylidibenzoylmethane (IDM)	63250-25-9		266.33	3.97	0.027 <sup>(k)</sup>
<b>Crylenes</b>					
Octocrylene (OC)	6197-30-4		361.49	6.88	3.60 x 10 <sup>-04</sup> <sup>(f)</sup>

<sup>a</sup> Calculat a partir del programa LogKow (KowWin) desenvolupat per Syracuse Research Corporation

<sup>b</sup> En aigua a 25°C

<sup>c</sup> pH 5.13; <sup>d</sup> pH 4.59; <sup>e</sup> pH 5.46; <sup>f</sup> pH 7; <sup>g</sup> pH 5.11; <sup>h</sup> pH 7.31; <sup>i</sup> pH 6.10; <sup>j</sup> pH 6.95; <sup>k</sup> pH 6.56

### **3.2. Presència ambiental i toxicitat**

Un cop descrits globalment aquest compostos, s'ha fet una recerca bibliogràfica sobre la seva presència ambiental i toxicitat en organismes vius. El concepte de PCP sempre va molt lligat al PPCP, que inclou, a part dels productes de cura personal, els productes farmacèutics. Malgrat que d'aquests darrers se n'ha fet molta recerca, tant en toxicitat com en destí ambiental; no se'n troba en tanta abundància pel que fa exclusivament als productes de cura personal, principalment en qüestió de toxicitat.

En general, els PCPs entren en el medi ambient de manera indirecta, a través del sistema de sanejament. Per veure les concentracions al medi, publicades en la bibliografia i recollides en aquest projecte, consultar les taules 7, 8, 9, 10, 12.

Brausch i Rand (2011) van examinar i reunir dades de toxicitat aguda i toxicitat crònica dels PCPs al medi aquàtic per a fer una avaluació del risc ambiental que poden arribar a suposar. Aquest treball realitzat es veu reflectit en taules annexades (Annex 1 i 2). L'Annex 1 mostra dades de toxicitat aguda (efectes que el compost objecte d'estudi causa a un ésser viu, en una única dosi o en múltiples dosis en un període de temps curt), mentre que l'Annex 2 mostra les dades relatives a la toxicitat crònica (efectes que la substància o compost té en els organismes vius que hi han estat exposats contínuament i repetida en un període de temps més llarg). Durant aquest projecte es valoraran altres articles publicats en la literatura, però reiteradament es farà referència a aquest en qüestió de toxicitat perquè es tracta d'un article de revisió en el qual es recullen els treballs publicats fins aquell moment sobre toxicitat de PCPs. A mode de tenir una referència del grau de toxicitat, la Comissió Europea fixa que la toxicitat d'un compost en vers un organisme aquàtic es pot classificar en: molt tòxic ( $EC_{50} < 1$  mg/L), tòxic ( $1 \text{ mg/L} < EC_{50} < 10 \text{ mg/L}$ ), nociu ( $10 \text{ mg/L} < EC_{50} < 100 \text{ mg/L}$ ) i no tòxic ( $EC_{50} > 100 \text{ mg/L}$ ).

#### **3.2.1. Desinfectants/Antimicrobians**

L'aigua és la matriu més estudiada segons es reflecteix a la literatura existent. En l'estudi portat a terme per Brausch i Rand (2011), on fan una revisió de publicacions, reporten que el TCS s'ha detectat en el 56% de les aigües superficials descrites en els articles revisats, i que amb una mitjana de 48 ng/L s'ha arribat a observar en concentracions de fins a 2300 ng/L. En

la mateixa publicació també es mostren les concentracions relatives a MTCS i TCC, les quals tenen uns rangs de 0.5-74 ng/L i 19-1425 ng/L, respectivament (la mitjana del TCC es situa en 95 ng/L)<sup>3</sup>.

D'altra banda, Miège et al. (2009) van crear una base de dades sobre depuració de PPCPs en EDARs. En els seus primers resultats s'hi inclouen dades de TCS. El grau d'eliminació per aquest agent antimicrobià són, de mitjana, del 60% aproximadament, ja que les concentracions de l'influent i l'efluent se situen en 380 ng/L i 150 ng/L respectivament.

Gottschall et al. (2012) van estudiar les concentracions de diversos PPCPs en diferents matrius. Varen analitzar aigua subterrània de camps de blat on s'hi havien aplicat llocs de depuradora com a fertilitzant, els quals havien estat digerits anaeròbiament i deshidratats en centrífugues. Les concentracions en l'aigua subterrània no eren elevades i eren per sota els límits de detecció en profunditats superiors als 2 metres. Tanmateix, van detectar-se per sobre dels 2 metres: 19 ng/L de TCS i 12 ng/L de TCC. També es van analitzar el llocs aplicats al terreny, on s'hi van detectar 10900 ng de TCS i 4940 ng de TCC per gram de fang deshidratat (pes sec, dw). Finalment, també es van quantificar les concentracions d'aquests dos antimicrobians a les aigües provinents del sistema de drenatge superficial del camp, 73 ng/L de TCS i 40 ng/L de TCC.

Per altra banda, s'ha detectat TCS i MTCS en teixit muscular de brema (*Abramis brama*) (Rüdel et al. 2013). Els rangs mesurats pel TCS són de <0.2-3.4 ng de TCS per gram de peix fresc (ww<sup>4</sup>), que expresats com a fracció lípidica (lw<sup>5</sup>) correspon a <2-69 ng/g. El MTCS ha estat detectat en concentracions més elevades que el TCS: 1.0-33 ng/g ww (47-1010 ng/g lw)

En l'avaluació de la toxicitat del TCS en invertebrats bentònics, juntament a la de tres fàrmacs més (ATO, CBZ i EE2<sup>6</sup>), l'antimicrobià va resultar ser el més tòxic dels quatre (Dussault et al. 2008). Amb 10 dies, la LC<sub>50</sub><sup>7</sup> era de 0.4 mg/L per *Chironomus Tentas*, un dípter, i 0.2 mg/L per *Hyalella azteca*, un crustaci amfípod. El càlcul del coeficient de perillositat (CP) (Eq. 1) va donar com a resultat 11.5. En aquest cas, el CP es va definir coma a:

$$CP = (exposició/efecte) \cdot \text{Factor d'incertesa.} \quad [Eq.1]$$

<sup>3</sup> En la referència no es publiquen dades de concentració mitjana pel MTCS.

<sup>4</sup> ww, de l'anglès wet weight.

<sup>5</sup> lw, de l'anglès, lipid weight.

<sup>6</sup> ATO: Atorvastatin, regulador de lípids; CBZ: Carbamazepine, antiepilèptic; EE<sub>2</sub>: 17- $\alpha$ -etinilestradiol, hormona sintètica.

<sup>7</sup> LC<sub>50</sub> = dosi letal per a la meitat de la població exposada.



On l'exposició és la concentració més elevada detectada en aigua superficial a la bibliografia, l'efecte és la  $LC_{50}$  o  $EC_{50}$  més baixa mesurada en el propi estudi i el factor d'incertesa es considera 100 basat en comparacions de toxicitat aguda d'altres estudis referents a 3 o més taxons diferents.

Tal i com es pot consultar a l'Annex 1, sobre la toxicitat aguda dels compostos, s'observa com la  $LC_{50}$  per el TCC és un ordre de magnitud inferior a la del TCS, tant en *Daphnia magna* (48h) com en 72 hores d'exposició a l'alga *Pseudokirchneriella subcapitata*. Brausch i Rand (2011), a banda de reunir dades de toxicitat aguda i crònica provinents de moltes fonts diferents, van estimar CPs en diferents grups tròfics. En aquest cas, defineixen el CP com el quocient de la concentració ambiental entre els efectes d'aquesta concentració (Eq.2), sense multiplicar-ho per cap factor d'incertesa.

$$CP = (exposició/efecte) \quad [Eq.2]$$

On l'exposició és la concentració màxima observada al medi ambient i l'efecte és la  $LC_{50}$  o  $EC_{50}$ <sup>8</sup> observada en l'espècie més sensible (ambdós paràmetres es basen en el recull bibliogràfic dels autors).

Tornant a l'estimació realitzada es considera risc potencial a partir de coeficients superiors a 1. El CP variarà en funció del grup d'organismes exposat, per exemple el del TCS en algues és de 19, però disminueix a valors inferiors a 0.1 per invertebrats i peixos. En canvi, pel TCC, el coeficient en invertebrats és de 10.9. Tot i això, els autors senyalen que els dos casos de CPs extrems podrien ser considerats com els pitjors possibles (worse scenario) ja que estan calculats amb les concentracions màximes observades i les espècies més sensibles. A més a més, les dades de toxicitat crònica també denoten major toxicitat del TCC a *D.magna* (Annex 2). No s'ha pogut accedir a dades similars pel MTCS, ja que hi ha molt poca documentació disponible al respecte.

---

<sup>8</sup> Concentració efectiva mtija

**Taula 7. Dades de presència ambiental relatives als compostos antimicrobians Triclosan, Triclocarban i Metiltriclosan**

	Nom	nº CAS	Especificacions matriu	Concentració	Observacions	Referència
AIGUA	Triclosan (TCS)	3380-34-5	Aigua drenant després de l'aplicació de biosòlids	73 ng/L	-	Gottschall et al. (2012)
			Aigua subterrània després de l'aplicació de biosòlids	19 ng/L	-	Gottschall et al. (2012)
			Aigua de riu	5-95 ng/L	-	Kasprzyk-Hordern et al. (2008)
			Influent d'EDAR	380 ng/L	-	Miège et al. (2009)
			Efluent d'EDAR	150 ng/L	-	Miège et al. (2009)
			Aigua superficial (literatura recopilada)	<0.1 - 2300 ng/L	Mitjana: 48 ng/L	Brausch i Rand et al. (2011)
	Metiltriclosan (MTCS)	4640-01-13	Aigua superficial (literatura recopilada)	0.5 – 74 ng/L	-	Brausch i Rand et al. (2011)
	Triclocarban (TCC)	101-20-2	Aigua drenant després de l'aplicació de biosòlids	40 ng/L	-	Gottschall et al. (2012)
			Aigua subterrània després de l'aplicació de biosòlids	12 ng/L	-	Gottschall et al. (2012)
			Aigua superficial (mitjana de literatura recopilada)	19-1425 ng/L	Mitjana: 95 ng/L	Brausch i Rand et al. (2011)
SEDIMENTS / SÒL	Triclosan (TCS)	3380-34-5	Sòl previ a l'aplicació de biosòlids	nd	Evolució en el temps d'un sòl on s'hi ha aplicat biosòlid (dades són representatives dels 20 primers cm de sòl) <sup>1</sup>	Wu et al. (2010)
			Sòl posterior a l'aplicació de biosòlids	11 ng/g		Wu et al. (2010)
			Sòl 5 mesos després de l'aplicació de biosòlids	nd		Wu et al. (2010)
	Triclocarban (TCC)	101-20-2	Sòl previ a l'aplicació de biosòlids	103 ng/g		Wu et al. (2010)
			Sòl posterior a l'aplicació de biosòlids	209 ng/g		Wu et al. (2010)
			Sòl 5 mesos després de l'aplicació de biosòlids	221 ng/g		Wu et al. (2010)
FANG DE DEPURADORA / BIOSÒLIDS	Triclosan (TCS)	3380-34-5	Fang de depuradora deshidratat (Biosòlid)	10900 ng/g dw	-	Gottschall et al. (2012)
			Fang de depuradora deshidratat (Biosòlid)	760 ng/g dw	EDAR Perrysburg	Wu et al. (2010)
			Fang de depuradora deshidratat (Biosòlid)	1340 ng/g dw	EDAR Oregon 2008	Wu et al. (2010)
			Fang de depuradora deshidratat (Biosòlid)	1236 ng/g dw	EDAR Oregon 2009	Wu et al. (2010)
	Triclocarban (TCC)	101-20-2	Fang de depuradora deshidratat (Biosòlid)	4940 ng/g dw	-	Gottschall et al. (2012)
			Fang de depuradora deshidratat (Biosòlid)	22588 ng/g dw	EDAR Perrysburg	Wu et al. (2010)
			Fang de depuradora deshidratat (Biosòlid)	13329 ng/g dw	EDAR Oregon 2008	Wu et al. (2010)

			Fang de depuradora deshidratat (Biosòlid)	9347	EDAR Oregon 2009	Wu et al. (2010)
BIOTA	Triclosan (TCS)	3380-34-5	Peix, Brema ( <i>Abramis brama</i> )	<0.2 - 3.4 ng/g ww	Mostres del riu Elba i del seu afluent, el Rhin, al seu pas per Alemanya	Rüdel et al. (2013)
			Peix, Brema ( <i>Abramis brama</i> )	<2 – 69 ng/g lw		Rüdel et al. (2013)
	Metiltriclosan (MTCS)	4640-01-13	Peix, Brema ( <i>Abramis brama</i> )	1.0 – 33 ng/g ww		Rüdel et al. (2013)
			Peix, Brema ( <i>Abramis brama</i> )	47 - 1010 ng/g lw		Rüdel et al. (2013)
			Peix, Carpa ( <i>Cyprinus carpio</i> )	596 ng/g ww	-	Leiker et al. (2009)

<sup>1</sup>En totes les mostres es va trobar a la segona capa de sòl de 20 a 40 cm indicant que hi ha migració dels contaminants al llarg de la columna de sòl, amb un alt risc de contaminació de l'aigua subterrània. Les desviacions estàndards són molt elevades, indicant que els PCPs no es distribueixen uniformament al sòl

### 3.2.2. Fragàncies

Yang i Metcalfe (2006) van estudiar la presència de les fragàncies sintètiques als influents i efluents de l'EDAR de Peterborough (Ontario, EUA) així com als fangs digerits de la mateixa instal·lació, els quals eren emprats com a fertilitzants en l'agricultura. Les fragàncies dominants en l'aigua residual i en els fangs van ser les policíclics Galaxolide i Tonalide, tot i que es van trobar altres fragàncies en menors concentracions. En les aigües dels influents i efluents de la depuradora, les concentracions mitjanes de HHCB eren de 390.2 i 173.1 ng/L respectivament, mentre que pel AHTN, eren de 85.9 i 41.5 ng/L. Els rendiments d'eliminació per aquesta EDAR se situarien aproximadament a 56% pel HHCB i 52% pel AHTN. Altrament, les concentracions mitjanes mesurades als biosòlids digerits, van ser de 6788.4 ng de HHCB i de 1349 ng de AHTN per gram de fang deshidratat i digerit. Les concentracions de les nitro musk eren molt inferiors, moltes per sota del límit de detecció (vegeu Taula 8).

Sobre les concentracions de fragàncies a la biota, les referències centrades en les nitro musk són antigues; per exemple, al 1995 es van trobar concentracions mitjanes de 110 ng de MX per gram de lípid en peix de riu o 140 ng de MK per gram de lípid en peix de piscifactoria (Rimkus i Wolf, 1995). Per les fragàncies policíclics, O'Toole i Metcalf (2006) van investigar-ne les concentracions en peix (veure Taula 8). Les dues fragàncies amb major concentració eren HHCB seguit del Tonalide (AHTN). Les dades més rellevant van resultar als peixos del port de Hamilton (Ontàrio, Canadà), on per exemple la perca groga acumulava fins a 391.1 ng/g de HHCB en pes fresc.

Pel que fa a la toxicitat, no es troben massa casos de nitro musk que causin toxicitat aguda, hi ha pocs estudis que indiquin toxicitat aguda per sota de la solubilitat en aigua de la substància (Brausch i Rand, 2011). Per exemple, Schramm et al. (1996) van avaluar la toxicitat en *D. Magna* i en algues de les nitro musk MX, MK, MA, MM, MT, i en cap cas van trobar toxicitats en les concentracions màximes (tan elevades com la solubilitat de cada substància en l'aigua), excepte en el cas de la MA, on es va trobar una  $EC_{50}$  de 0.62 mg/L. No obstant, en l'Annex 1, es pot veure com *D. Reiro*, el peix zebra, mostra sensibilitat envers les nitro musk. HHCB i AHTN són compostos tòxics pels invertebrats aquàtics i pels peixos, (Annex 1). Per a temps prolongats (Annex 2) la toxicitat crònica també és més elevada, en general, en les fragàncies policíclics que en les nitrogenades.

**Taula 8. Dades de presència ambiental relatives a les fragàncies nitrogenades i policícliques.**

	Nom	nº CAS	Especificacions matriu	Concentració	Observacions	Referència
AIGUA	Musk ambrette (MA)	83-66-9	Aigua residual	nd	-	Yang i Metcalfe (2006)
	Musk xylene (MX)	81-15-2	Aigua superficial (literatura recopilada)	1.1-180 ng/L	Mitjana = 9.8 ng/L	Brausch i Rand (2011)
			Aigua residual influent	10.8 - 16.0 ng/L	Mitjana = 13.6 ng/L	Yang i Metcalfe (2006)
			Aigua residual efluent	4.3 - 7.6 ng/L	Mitjana = 6.4 ng/L	Yang i Metcalfe (2006)
	Musk ketone (MK)	81-14-1	Aigua superficial (literatura recopilada)	4.8 – 390 ng/L	Mitjana = 11 ng/L	Brausch i Rand (2011)
			Aigua residual influent	12.5 - 15.5 ng/L	Mitjana = 14.5 ng/L	Yang i Metcalfe (2006)
			Aigua residual efluent	8.3 - 8.5 ng/L	Mitjana = 8.4 ng/L	Yang i Metcalfe (2006)
	Musk moskene (MM)	116-66-5	Aigua residual	nd	-	Yang i Metcalfe (2006)
	Musk tibetene (MT)	145-39-1	Aigua residual	nd	-	Yang i Metcalfe (2006)
	Galaxolide (HHCb)	1222-05-5	Aigua residual influent	2510 ng/L	-	Miège et al. (2009)
			Aigua residual efluent	642 ng/L	-	Miège et al. (2009)
			Aigua superficial	1590 ng/L	-	Fromme et al. (2001)
			Aigua residual efluent	6850 ng/L	-	Fromme et al. (2001)
			Aigua superficial (literatura recopilada)	64-12470 ng/L	Mitjana = 160 ng/L	Brausch i Rand (2011)
			Aigua residual influent	3180 ng/L	Màxim = 3400 ng/L (Resultats a Espanya)	Report of POSEIDON project (2004)
			Aigua residual efluent	1500 ng/L	Màxim = 600 ng/L (Resultats a Espanya)	Report of POSEIDON project (2004)
			Aigua residual influent	2800 ng/L	Màxim = 5800 ng/L (Resultats a Àustria)	Report of POSEIDON project (2004)
			Aigua residual efluent	470 ng/L	Màxim = 920 ng/L (Resultats a Àustria)	Report of POSEIDON project (2004)
			Aigua residual influent	1600 ng/L	Màxim = 2200 ng/L (Resultats a Suïssa)	Report of POSEIDON project (2004)
			Aigua residual efluent	1150 ng/L	Màxim = 1720 ng/L (Resultats a Suïssa)	Report of POSEIDON project (2004)
			Aigua residual influent	289.0 – 567 ng/L	Mitjana = 390.3 ng/L	Yang i Metcalfe (2006)
			Aigua residual efluent	138.89 - 234.0 ng/L	Mitjana = 173.1 ng/L	Yang i Metcalfe (2006)
	Tonalide (AHTN)	1506-02-1	Aigua residual influent	990 ng/L	-	Miège et al. (2009)
			Aigua residual efluent	162 ng/L	-	Miège et al. (2009)

	Tonalide (AHTN)	1506-02-1	Aigua superficial	530 ng/L	-	Fromme, Otto i Konstanze (2001)
			Aigua residual	2240 ng/L	-	Fromme, Otto i Konstanze (2001)
			Aigua superficial (literatura recopilada)	52-6780 ng/L	Mitjana = 88 ng/L	Brausch i Rand (2011)
			Aigua residual influent	1530 ng/L	Màxim = 1690 ng/L (Resultats a Espanya)	Report of POSEIDON project (2004)
			Aigua residual efluent	160 ng/L	Màxim = 200 ng/L (Resultats a Espanya)	Report of POSEIDON project (2004)
			Aigua residual influent	970 ng/L	Màxim = 1400 ng/L (Resultats a Àustria)	Report of POSEIDON project (2004)
			Aigua residual efluent	140 ng/L	Màxim = 230 ng/L (Resultats a Àustria)	Report of POSEIDON project (2004)
			Aigua residual influent	545 ng/L	Màxim = 940 ng/L (Resultats a Suïssa)	Report of POSEIDON project (2004)
			Aigua residual efluent	410 ng/L	Màxim = 500 ng/L (Resultats a Suïssa)	Report of POSEIDON project (2004)
			Aigua residual influent	47.2 – 137 ng/L	Mitjana = 85.9 ng/L	Yang i Metcalfe (2006)
			Aigua residual efluent	24.7 - 62.8 ng/L	Mitjana = 41.5 ng/L	Yang i Metcalfe (2006)
	Celestolide (ADBI)	13171-00-1	Aigua superficial	3.1 – 520 ng/L	Mitjana = 3.2 ng/L	Brausch i Rand (2011)
	OTNE (Iso-E-Super)	54464-57-2	Aigua superficial de riu	10 – 100 ng/L	-	Bester et al. (2008)
			Aigua superficial de riu	420 ng/L	-	Bester et al. (2008)
			Aigua superficial de riu	20 ng/L	-	Bester et al. (2008)
SEDIMENTS / SÒL	Galaxolide (HHCb)	1222-05-5	Sediment	920 ng/g	-	Fromme, Otto i Konstanze (2001)
	Tonalide (AHTN)	1506-02-1	Sediment	1100 ng/g	-	Fromme, Otto i Konstanze (2001)
FANG DE DEPURADORA / BIOSÒLIDS	Musk ambrette (MA)	83-66-9	Fang de depuradora deshidratat (Biosòlid)	nd		Yang i Metcalfe (2006)
	Musk xylene (MX)	81-15-2	Fang de depuradora deshidratat (Biosòlid)	62.0 - 133.5 ng/g	Mitjana = 95.1 ng/g	Yang i Metcalfe (2006)
	Musk ketone (MK)	81-14-1	Fang de depuradora deshidratat (Biosòlid)	nd - 71.6 ng/g	Mitjana = 53.0 ng/g	Yang i Metcalfe (2006)
	Musk moskene (MM)	116-66-5	Fang de depuradora deshidratat (Biosòlid)	nd		Yang i Metcalfe (2006)
	Musk tibetene (MT)	145-39-1	Fang de depuradora deshidratat (Biosòlid)	nd		Yang i Metcalfe (2006)
	Galaxolide (HHCb)	1222-05-5	Fang de depuradora deshidratat (Biosòlid)	5772.7 – 7897 ng/g	Mitjana = 6788.4 ng/g	Yang i Metcalfe (2006)
	Tonalide (AHTN)	1506-02-1	Fang de depuradora deshidratat (Biosòlid)	1040.2 to 1569 ng/g	Mitjana = 1349.4 ng/g	Yang i Metcalfe (2006)

BIOTA	Musk xylene (MX)	81-15-2	Peixos d'aigua dolça	110 ng/g lw	-	Rimkus i Wolf (1995)
			Truita Arc Iris ( <i>Oncorhynchus mykiss</i> )	330 ng/g lw	-	Rimkus i Wolf (1995)
	Musk ketone (MK)	81-14-1	Truita Arc Iris ( <i>Oncorhynchus mykiss</i> )	140 ng/g lw	-	Rimkus i Wolf (1995)
	Galaxolide (HHCB)	1222-05-5	Eel ( <i>A. anguilla</i> )	6471 ng/g lw	-	Fromme, Otto i Konstanze (2001)
			Llet materna	<1.1 - 456.7 ng/g lw	Mitjana = 11.50 ng/g lw	Yin et al.(2012)
			Llet materna	<5 - 917 ng/g lw	Mitjana = 220 ng/g lw	Reiner et al. (2007)
			Peix gat bru ( <i>Ameiurus nebulosus</i> )	5.9 ng/g lw	-	O'Toole i Metcalfe (2006)
			Alosa de perder americana ( <i>Dorosoma cepedianum</i> )	141.4 ng/g lw	-	O'Toole i Metcalfe (2006)
			Peix ( <i>Morone americana</i> )	84.4 ng/g lw	-	O'Toole i Metcalfe (2006)
			Perca de riu ( <i>Perca fluviatilis</i> )	391.1 ng/g lw	-	O'Toole i Metcalfe (2006)
	Tonalide (AHTN)	1506-02-1	Anguila ( <i>Anguilla. anguilla</i> )	3060 ng/g lw	-	Fromme, Otto i Konstanze (2001)
			Llet materna	<0.6 - 794.2 ng/g lw	Mitjana = 16.5 ng/g lw	Yin et al.(2012)
			Llet materna	<5 - 144 ng/g lw	Mitjana = 46.8 ng/g lw	Reiner et al. (2007)
			Peix gat bru ( <i>Ameiurus nebulosus</i> )	2.9 ng/g ww	-	O'Toole i Metcalfe (2006)
			Alosa de perder americana ( <i>Dorosoma cepedianum</i> )	22.3 ng/g ww	-	O'Toole i Metcalfe (2006)
			Peix ( <i>Morone americana</i> )	16.7 ng/g ww	-	O'Toole i Metcalfe (2006)
			Perca de riu ( <i>Perca fluviatilis</i> )	96.8 ng/g ww	-	O'Toole i Metcalfe (2006)
	Celestolide (ADBI)	13171-00-1	Alosa de perder americana ( <i>Dorosoma cepedianum</i> )	4.9 ng/g ww	-	O'Toole i Metcalfe (2006)
			Peix ( <i>Morone americana</i> )	6.5 ng/g ww	-	O'Toole i Metcalfe (2006)

Brausch i Rand (2011) donen coeficients de perillositat per diferents fragàncies, entre les quals cal fer menció als coeficients de perillositat del Tonalide i el Galaxolide en invertebrats, 0.942 i 0.624 respectivament.

### 3.2.3. Repel·lents d'insectes

L'any 2002 es va investigar la presència i distribució de DEET, entre d'altres substàncies, al mar del Nord (Weigel et al. 2002). Les concentracions resultants de la investigació varen ser molt petites en tots els punts de mostreig, amb un màxim de 0.29 ng/L a la costa noruega. Aquests baixos nivells segurament són conseqüència de l'efecte de dilució que comporta el gran volum d'aigua receptora. Contràriament al que succeeix al mar, a les masses d'aigua superficial l'efecte de dil·lució és molt menor, per tant no és estrany que estudis en rius i llacs (aigües continentals) reportin majors concentracions. Per exemple, en el recull bibliogràfic al qual es fa esment al llarg d'aquest apartat, Brausch i Rand estimen un rang d'entre 13 i 660 ng/L en aigua superficial, amb una mitjana de 55 ng/L (Taula 9).

La informació disponible sobre la toxicitat del DEET en organismes és molt més escassa que l'existent per altres PCPs. Tot i així, en els annexos 1 i 2 se'n poden veure algunes dades. Afegir que, Constanzo et al. (2007), en un estudi sobre el risc del DEET en ambients aquàtics, va concloure que el risc associat a la presència de DEET a les aigües era poc probable pels organismes aquàtics i que els nivells de DEET a les aigües superficials, a les aigües residuals i a les aigües subterrànies havien de ser 75000, 38000 i 6000 vegades superiors als actuals perquè causessin efectes significatius als organismes aquàtics.

Taula 9. Dades de presència ambiental en aigua, relatives als repel·lents d'insectes.

	Nom	nº CAS	Especificacions MATRIU	Concentració	Observacions	Referència
AIGUA	N,N-deetil-m-toluamida (DEET)	134-62-3	Aigua superficial (literatura recopilada)	13 – 660 ng/L	Mitjana = 55 ng/L	Brausch i Rand (2011)
			Aigua superficial	0.6 ng/L	Concentracions a les costes del mar del Nord	Weigel et al. (2002)
			Aigua superficial	0.29 - 0.25 ng/L		Weigel et al. (2002)
			Aigua superficial	nd - 0.1 ng/L		Weigel et al. (2002)
			Aigua superficial	nd - 0.07 ng/L		Weigel et al. (2002)



### **3.2.4. Conservants (Parabens)**

La informació disponible sobre presència ambiental dels parabens no és molt abundant. Un grup de recerca del Sud de Gales, Regne Unit, va estudiar les concentracions de diversos PPCPs en les aigües de dos rius: el Taff i l'Ely; estudiats per primera vegada per aquesta finalitat (Kasprzyk-Hordern et al. 2008). Entre els PPCPs estudiats, hi havia 4 parabens: metil, etil, propil i butil; dels quals el més abundant en ambdós rius va ser el metilparaben. En el riu Taff, les concentracions màximes detectades eren en punts de mostreig propers a EDARs urbanes de petites poblacions i es situaven al voltant dels 150 ng/L. D'altra banda, la concentració màxima en el riu Ely va ser molt superior, 440 ng/L, a prop, també, d'una depuradora que tracta tant residus urbans com alguns influents industrials. La resta de parabens van ser observats en concentracions molt inferiors (Taula 10).

Certament, i tal i com ja s'ha intuït en l'estudi anterior, el metilparaben és el conservant paraben més utilitzat i a la vegada més present al medi. Aquest compost sovint es formula juntament amb el propilparaben, perquè s'aconsegueixen millores en les seves propietats gràcies a efectes sinèrgics. Així és, que aquests dos parabens varen ser els únics detectats als fangs deshidratats de 19 EDARs de la Comunitat Autònoma de Madrid (Albero et al. 2012), on es va voler estudiar la presència de 7 parabens i alguns dels seus subproductes clorats. El metilparaben era present en totes les EDARs avaluades, amb concentracions entre 5.1 i 26.2 ng/g de fang deshidratat. El propilparaben es va trobar en 14 de les 19 mostres amb concentracions entre 5.6 i 44.1 ng per gram de fang deshidratat. A més a més, en una altra recerca feta en influents i efluents de depuradora, el metilparaben era el més abundant dels dos en els influents, però les seves concentracions eren per sota el límit de detecció en els efluents, fet que evidencia una major biodegradabilitat del metilparaben en comparació al propilparaben (Pedrouzo et al. 2009).

**Taula 10. Dades de presència ambiental relatives als conservants de la família dels parabens.**

	Nom	nº CAS	Especificacions matriu	Concentració	Observacions	Referència
AIGUA	Butilparaben (BuP)	94-26-8	Aigua de riu	< 0.3 ng/L	-	Kasprzyk-Hordern et al. (2008)
			Aigua residual influent	0.344 ng/L	-	Regueiro et al. (2009)
			Aigua residual efluent	nd	-	Regueiro et al. (2009)
			Aigua de riu	0.054 ng/L	-	Regueiro et al. (2009)
	Etilparaben (EP)	120-47-8	Aigua de riu	0.5 – 12 ng/L	-	Kasprzyk-Hordern et al. (2008)
			Aigua residual influent	0.1986 ng/L	-	Regueiro et al. (2009)
			Aigua residual efluent	nd	-	Regueiro et al. (2009)
			Aigua de riu	nd	-	Regueiro et al. (2009)
	Metilparaben (MP)	99-76-3	Aigua de riu	0.3 – 150 ng/L	-	Kasprzyk-Hordern et al. (2008)
			Aigua de riu	0.3 – 440 ng/L	-	Kasprzyk-Hordern et al. (2008)
			Aigua residual influent	nd	-	Regueiro et al. (2009)
			Aigua residual efluent	nd	-	Regueiro et al. (2009)
	Propilparaben (PP)	94-13-3	Aigua de riu	0.2 – 11 ng/L	-	Kasprzyk-Hordern et al. (2008)
			Aigua residual influent	2.64 ng/L	-	Regueiro et al. (2009)
			Aigua residual efluent	0.014 ng/L	-	Regueiro et al. (2009)
			Aigua de riu	0.023 ng/L	-	Regueiro et al. (2009)
	Tots els Paraben*	-	Aigua superficial (literatura recopilada)	15 – 400 ng/L	-	Brausch i Rand (2011)
FANG DE DEPURADORA / BIOSÒLIDS	Metilparaben (MP)	99-76-3	Fang de depuradora deshidratat (Biosòlid)	5.1 - 26.2 ng/g dw	Detectat en la totalitat de 19 mostres	Albero et al. (2012)
	Propilparaben (PP)	94-13-3	Fang de depuradora deshidratat (Biosòlid)	5.6 - 44.1 ng/g dw	Detectat en 14 de 19 mostres	Albero et al. (2012)

BIOTA	Butilparaben (BuP)	94-26-8	Peix (diferents espècies)	< 0.003 – 70 ng/g lw	Mitjana = 4.2 ng/g	Rajendran et al. (2011)
	Etilparaben (EP)	120-47-8	Peix (diferents espècies)	< 0.011 – 840 ng/g lw	Mitjana = 12 ng/g	Rajendran et al. (2011)
	Metilparaben (MP)	99-76-3	Peix (diferents espècies)	< 0.05 – 3600 ng/g lw	Mitjana = 470 ng/g	Rajendran et al. (2011)
	Propilparaben (PP)	94-13-3	Peix (diferents espècies)	< 0.024 – 1100 ng/g lw	Mitjana = 42 ng/g	Rajendran et al. (2011)

Tornant a la recerca d'Albero et al. (2012), a banda de detectar les concentracions presents al fangs, van voler investigar el risc potencial que pot suposar l'aplicació d'aquests fangs en sòl agrícola per a l'ecosistema terrestre, ja que totes les publicacions fins el moment només tractaven sistemes aquàtics. Segons les concentracions teòriques de parabens que resten en fang d'EDAR d'aplicació agrícola i les prediccions de concentracions que provoquen efecte al medi, es va concloure que la presència d'aquests parabens, almenys en aquest cas, no suposa un risc per a l'ecosistema terrestre. Malgrat tot, calen més investigacions en aquesta línia, ja que estan basades en dades aplicades a medi aquàtic per falta d'informació disponible sobre toxicitat en el terrestre.

En relació a la biota, Rajendran et al. (2011) van determinar la presència de quatre parabens (methylparaben, propylparaben, butylparaben i etylparaben) en peixos de la badia de Manila, a les Filipines. La investigació demostrà una relació positiva entre la concentració de parabens i el tamany del peix (directament relacionat amb la seva edat), fet que sembla indicar bioacumulació en els organismes. El metilparaben va ser el més freqüent i el que presentava majors concentracions, es va trobar en un 80% de les mostres en uns rangs des de <0.05 fins a 3600 ng/g de lípid, amb una mitjana de 470 ng/g de lípid. Aquests resultats, juntament amb els d'altres parabens es poden consultar a la Taula 10.

Com ja s'ha comentat, majoritàriament s'ha provat la toxicitat dels parabens en organismes aquàtics. La base de dades de Brausch i Rand indica valors de  $LC_{50}$  (toxicitat aguda) i  $LOEC^9$  (toxicitat crònica) per a l'invertebrat *D.Magna* i pel peix *Pimephales promela*<sup>10</sup> (veure annexos 1 i 2). Segons aquestes dades, el benzilparaben és el que presenta toxicitats més elevades (en *P. promela*:  $LC_{50} = 3.3\text{mg/L}$ ), i l'etilparaben els que menys (en *P.promela*:  $LC_{50} = 34.3\text{mg/L}$ ). De tots els PCPs, els parabens, amb els repel·lents d'insectes i nitro musk, són els que presenten toxicitats menys elevades. Malgrat això, els parabens, sobretot el benzil-, butil- i propil- poden presentar efectes estrogènics a concentracions relativament baixes, per la qual cosa cal fer-los-hi atenció (Brausch i Rand, 2009). Per exemple, Inui et al. (2003) van demostrar que el propilparaben causava efectes d'estrogenicitat en el peix *Oryzias latipes*, generant síntesi de la vitel·logenina<sup>11</sup> (VTG), quan s'exposava a concentracions de 55 mM.

---

<sup>9</sup> LOEC: Concentració més baixa d'efectes observables (*Lowest Observed Effect Concentration*)

<sup>10</sup> Dades extretes de les investigacions de Dobbins et al. 2009 i Bazin et al 2010.

<sup>11</sup> La vitel·logenina és una proteïna que s'usa com a biomarcador de l'exposició i els efectes dels compostos químics que tenen propietats estrogèniques i que per tant afecten les funcions hormonals dels éssers vius.

Terasaki et al.(2009) van estudiar la toxicitat dels parabens i els seus subproductes clorats en assajos d'immobilització de *D. magna* i bioluminescència de *Vibrio fischeri*. Les concentracions efectives mitjanes ( $EC_{50}$ ), demostren que el conservant paraben més tòxic és el benzilparaben, mentre que el metilparaben presenta  $EC_{50}$  més elevades i, per tant menys toxicitat (Taula 11). En el cas de la *D. magna*, es va arribar a la conclusió que la toxicitat incrementava amb la hidrofobicitat del compost ( $\log K_{ow}$ ), però no passava el mateix per el test de bioluminescència. Si més no, aquest darrer presenta major sensibilitat als parabens.

**Taula 11. Resultats de toxicitat aguda dels parabens en *D. magna* i *V. fischeri*, entre parèntesi mínims i màxims (Terasaki et al.2009).**

Compost	D. magna	V. fischeri (15 min. d'exposició)
	$EC_{50}$ ( mg/L,Interval de confiança del 95%)	$EC_{50}$ (mg/L, Interval de confiança del 95%)
<b>Metilparaben</b>	62 (50–72)	5.9 (5.5–6.5)
<b>Etilparaben</b>	32 (27–39)	4.6 (3.0–7.2)
<b>Propilparaben</b>	23 (20–27)	0.26 (0.24–0.28)
<b>iso-Propilparaben</b>	30 (26–36)	0.62 (0.57–0.66)
<b>Butilparaben</b>	9.2 (8.3–10)	1.2 (1.1–1.3)
<b>iso-Butilparaben</b>	9.8 (9.0–11)	3.5 (3.0–4.1)
<b>Benzilparaben</b>	6.6 (5.7–7.4)	0.0038 (0.0034–0.0044)

Segons la classificació de toxicitat de la comissió europea, descrita amb anterioritat, en aquest estudi (Terasaki et al. 2009) es pot dir que tots els parabens són nocius o tòxics i en algunes situacions són molt tòxics per *V. Fischeri* ja que els valors d' $EC_{50}$  són inferiors a 10 mg/L.

### 3.2.5. Filtres solars

En un estudi portat a terme a Alemanya per Fent et al. (2010) es va mesurar la presència de filtres solars en aigua del riu Glatt i en organismes que pertanyien a l'ecosistema de la zona. En les mostres d'aigua es van trobar els filtres BP3, 4MCB i EHMC (68, 17 i 6 ng/L, respectivament, veure Taula 12), confirmant que com més caràcter lipofílic, menys concentració en l'aigua. En relació a les concentracions en biota, varen observar bioacumulació d'EHMC. Per exemple, les concentracions detectades eren en crustacis (*Gammarus sp.*) entre 91 i 133 ng/g lw, en peix (*Barbus barbus*) entre el límit de detecció i 377 ng/g lw i finalment en aus (Corbs marins,

cormorants, *Phalacrocorax sp.*) entre 16 i 701 ng/g lw. Aquests resultats mostren que a major esglaó de la cadena tròfica, major concentració (concentracions en depredador major que en presa). No obstant, donat que les diferències en concentracions no eren massa significatives i que no es disposava d'un gran nombre de mostres de diferents nivells de la cadena tròfica, només es pot suggerir una possible biomagnificació. En aquesta línia Gago-Ferrero et al. (2013b) també suggereixen la biomagnificació com a causa dels elevats nivells d'EHMC (241.7 ng/g) trobats en *Luciobarbus sclateri*, un peix que s'alimenta d'invertebrats aquàtics i petits peixos. En aquest estudi també es van detectar, en *L.sclateri*, BP3 i OC, tot i que en menys freqüència i quantitat (màxims de 24.3 i 30.4 ng/g dw respectivament).

En la mateixa investigació on s'analitzaven les concentracions de parabens a la regió del mar de Nord (Kasprzyk-Hordern et al. 2008) també es van trobar benzofenones (BP1, BP2, BP3 i BP4) amb concentracions màximes de 284 ng de BP2 i 371 ng de BP4 per litre d'aigua. Recentment s'han detectat alguns filtres solars (BP3, BP1, 4DHB i 4MBC) en aigua subterrània de la conca del Riu Llobregat (Barcelona) amb concentracions situades entre 4 i 37 ng/L (Gago-Ferrero et al., 2013). També es van detectar nivells més elevats en influents i efluents d'EDARs, essent la més elevada la de la BP4 (1548 ng/L) en influents a l'estació. També en aigües, Díaz-Cruz et al. (2012) van confirmar la presència de filtres UV en aigua d'aixeta, les concentracions màximes trobades varen ser de 295 ng/L per la BP3, 35 ng/L per 4MBC, 115 ng/L per OD-PABA, 256 ng/L per EHMC i 167 ng/L per OC.

En un estudi sobre l'ocurrència de filtres UV als sediments de la conca del riu Ebre (Gago-Ferrero et al., 2011b) l'OC va resultar ser el més detectat, tant en freqüència com en quantitat, ja que es va trobar en 19 de les 20 mostres recollides en concentracions elevades ( $7.3\text{-}24\cdot 10^2$  ng/g). La zona de mostreig del punt màxim,  $24\cdot 10^2$  ng/g dw, es troba situada dins de la ciutat de Saragossa, justament en el punt on conflueixen l'Ebre i el riu Huerva, aquest darrer de gran pressió industrial. Altres filtres detectats a l'estudi van ser OD-PABA (<LOQ- 5.2), la BP3 (<LOQ- 17 ng/g dw), EHMC (<LOQ-27 ng/g dw) i 4DHB (9.3-21 ng/g dw). El mateix grup de treball va investigar els filtres solars en fangs d'EDAR (Gago-Ferrero et al., 2011c). En totes les mostres van trobar-hi, almenys, 2 tipus de filtres UV. Els més detectats varen ser 4MBC (730-3830, 1880 ng/g dw)<sup>12</sup>, OC (1060-9170, 3780 ng/g dw)<sup>12</sup> i EHMC (nd-3350, 1490 ng/g dw)<sup>12</sup>.

Finalment, en qüestió de toxicitat en *D. magna* en períodes de temps curts (Annex 1), l'EHMC és el més tòxic de tots, amb una LC<sub>50</sub> de 0.29 mg/L, mentre que l'exposició a la BP4 no és tan perjudicial. Els valors de LC<sub>50</sub> (48h) per 4MBC, EHMC, BP3 and BP4 són respectivament: 0.56,

---

<sup>12</sup>(mínim-màxim, mitjana)

0.29, 1.9 i 50 mg/L (Fent et al. 2010). En relació a la toxicitat en períodes d'exposició més llargs (Annex 2), es presenten els resultats, entre d'altres, d'un assaig realitzat per Kunz et al. (2006) on es va detectar per primera vegada activitat estrogènica dels filtres UV en peix (*Oncorhynchus mykiss*), tan en assajos in vitro com en assajos in vivo. El 3BC va resultar ser el filtre solar el qual a partir de concentracions més baixes (435 µg/L) s'observa un augment de la concentració de VTG a l'organisme.

Taula 12. Dades de presència ambiental relatives als filtres solars

	Nom	nº CAS	Especificacions matriu	Concentració	Observacions	Referència
AIGUA	Benzophenone-1 (BP1)	131-56-6	Aigua de riu	0.3 – 17 ng/L	--	Kasprzyk-Hordern et al. (2008)
	Benzophenone-2 (BP2)	131-55-5	Aigua de riu	0.5 – 284 ng/L	-	Kasprzyk-Hordern et al. (2008)
	Benzophenone-3 (BP3)	131-57-7	Aigua d'aixeta	nd – 295 ng/L	-	Díaz-Cruz et al. (2012)
	Benzophenone-3 (BP3)	131-57-7	Aigua de riu	6 – 28 ng/L	-	Pedrouzo et al. (2010)
	Benzophenone-3 (BP3)	131-57-7	Aigua residual influent	75 – 127 ng/L	-	Pedrouzo et al. (2010)
	Benzophenone-3 (BP3)	131-57-7	Aigua residual efluent	< 25 ng/L	-	Pedrouzo et al. (2010)
	Benzophenone-3 (BP3)	131-57-7	Aigua de riu	68 ng/L	-	Fent et al. (2010)
	Benzophenone-3 (BP3)	131-57-7	Aigua de riu	15 – 44 ng/L	-	Kasprzyk-Hordern et al. (2008)
	Benzophenone-3 (BP3)	131-57-7	Aigua superficial	2.5 – 175 ng/L	Mitjana = 20.5 ng/L	Brausch i Rand (2011)
	Benzophenone-4 (BP4)	4065-45-6	Aigua de riu	3 – 371 ng/L	-	Kasprzyk-Hordern et al. (2008)
	Ethylhexyl methoxycinnamate (EHMC)	5466-77-3	Aigua d'aixeta	2.9 – 256 ng/L	-	Díaz-Cruz et al. (2012)
	Ethylhexyl methoxycinnamate (EHMC)	5466-77-3	Aigua de riu	6 ng/L	-	Fent et al.(2010)
	Ethylhexyl methoxycinnamate (EHMC)	5466-77-3	Aigua superficial (literatura recopilada)	2.7 – 244 ng/L	Mitjana = 6.1 ng/L	Brausch i Rand (2011)
	4-Methylbenzylidene camphor (4MBC)	36861-47-9	Aigua d'aixeta	nd – 35 ng/L	-	Díaz-Cruz et al. (2012)
	4-Methylbenzylidene camphor (4MBC)	36861-47-9	Aigua de riu	17 ng/L	-	Fent et al.(2010)
	4-Methylbenzylidene camphor (4MBC)	36861-47-9	Aigua superficial	2.3 - 545 ng/L	Mitjana = 10.2 ng/L	Brausch i Rand (2011)
	Octocrylene (OC)	6197-30-4	Aigua superficial	1.1 – 4450 ng/L	Mitjana = 1.9 ng/L	Brausch i Rand (2011)
	Octocrylene (OC)	6197-30-4	Aigua d'aixeta	33 – 167 ng/L	-	Díaz-Cruz et al. (2012)
	Ethylhexyldimethyl PABA (OD-PABA)	21245-02-3	Aigua d'aixeta	<LOQ- 115 ng/L	-	Díaz-Cruz et al. (2012)
SEDIMENTS / SÒL	Total: benzofenones i benzotriazoles	-	Sediment de riu	190 - 389 ng/g dw	-	Zhang et al. (2011)
	Benzophenone-3 (BP3)	131-57-7	Sediment de riu	<LOQ-17 ng/g dw	Riu Ebre	Gago-Ferrero et al. 2011b
	Ethylhexyl methoxycinnamate (EHMC)	5466-77-3	Sediment de riu	<LOQ-27 ng/g dw	Riu Ebre	Gago-Ferrero et al. 2011b
	4-Methylbenzylidene camphor (4MBC)	36861-47-9	Sediment de riu	9.3-21 ng/g dw	Riu Ebre	Gago-Ferrero et al. 2011b
	Ethylhexyldimethyl PABA (OD-PABA)	21245-02-3	Sediment de riu	<LOQ- 5.2 ng/g dw	Riu Ebre	Gago-Ferrero et al. 2011b



FANG DE DEPURADORA / BIOSÒLIDS	Octocrylene (OC)	6197-30-4	Sediment de riu	7.3 – 2400 ng/g dw	Riu Ebre	Gago-Ferrero et al. 2011b
	Total benzophenones and benzotriazoles	-	Fang de depuradora deshidratat (Biosòlid)	104 – 6370 ng/g dw	-	Zhang et al. (2011)
	Ethylhexyl methoxycinnamate (EHMC)	5466-77-3	Fang de depuradora deshidratat (Biosòlid)	nd – 3350 ng/g dw	Mitjana = 1490 ng/g dw	Gago-Ferrero et al. 2011c
	4-Methylbenzylidene camphor (4MBC)	36861-47-9	Fang de depuradora deshidratat (Biosòlid)	730 – 3830 ng/g dw	Mitjana = 1880 ng/g dw	Gago-Ferrero et al. 2011c
	Octocrylene (OC)	6197-30-4	Fang de depuradora deshidratat (Biosòlid)	1060 – 9170 ng/g dw	Mitjana = 3780 ng/g dw	Gago-Ferrero et al. 2011c
BIOTA	Benzophenone-3 (BP3)	131-57-7	Peix ( <i>Luciobarbus sclateri</i> )	nd – 24.3 ng/g dw	-	Gago-Ferrero et al. (2013b)
	Ethylhexyl methoxycinnamate (EHMC)	5466-77-3	Peix ( <i>Oncorhynchus mykiss</i> )	193 – 525 ng/g lw	-	Meinerling i Daniels (2006)
	Ethylhexyl methoxycinnamate (EHMC)	5466-77-3	Crustaci ( <i>Gammarus sp.</i> )	91 – 133 ng/g lw	Mitjana = 117.3	Fent et al.(2010)
	Ethylhexyl methoxycinnamate (EHMC)	5466-77-3	Peix ( <i>Barbus barbus</i> )	nd - 377 ng/g lw	Mitjana = 172.5	Fent et al.(2010)
	Ethylhexyl methoxycinnamate (EHMC)	5466-77-3	Au ( <i>Phalacrocorax sp.</i> )	16 - 701 ng/g lw	Mitjana = 304.5	Fent et al.(2010)
	Ethylhexyl methoxycinnamate (EHMC)	5466-77-3	Mol-lusc ( <i>Mytilus edulis</i> - <i>Mytilus galloprovincialis</i> )	3 - 256 ng/g dw	Zones marítimes d'alta pressió recreacional	Bachelot et al. (2012)
	Ethylhexyl methoxycinnamate (EHMC)	5466-77-3	Peix ( <i>Luciobarbus sclateri</i> )	nd – 241.7 ng/g dw	-	Gago-Ferrero et al. (2013b)
	4-Methylbenzylidene camphor (4MBC)	36861-47-9	Peix ( <i>Trutta fario</i> )	50 - 1800 ng/g lw	-	Buser et al. (2006)
	Octocrylene (OC)	6197-30-4	Peix ( <i>Coregonus sp.</i> )	25-166 ng/g lw	-	Zenker et al.(2008)
	Octocrylene (OC)	6197-30-4	Peix ( <i>Trutta fario</i> )	40 - 2400 ng/g lw	-	Buser et al. (2006)
	Octocrylene (OC)	6197-30-4	Mol-lusc ( <i>Mytilus edulis</i> - <i>Mytilus galloprovincialis</i> )	2 - 7112 ng/g dw	Zones marítimes d'alta pressió recreacional	Bachelot et al. (2012)
	Octocrylene (OC)	6197-30-4	Peix ( <i>Luciobarbus sclateri</i> )	nd –30.4 ng/g dw	-	Gago-Ferrero et al. (2013b)
	Concentracions totals de Filtres Solars	-	Peix ( <i>Perca fluviatilis</i> )	2000 ng/g lw	-	Nagtegaal et al. (1997)
	Concentracions totals de Filtres Solars	-	Peix ( <i>Rutilus rutilus</i> )	500 ng/g lw	-	Nagtegaal et al. (1997)

### 3.3. Anàlisi de PCPs en mostres ambientals. Estat de l'art

Tal i com s'ha vist en l'apartat anterior, les concentracions de PCPs que es troben al medi són molt petites, de l'ordre de ng/L. És per aquest motiu que es necessiten tècniques analítiques molt sensibles. Habitualment per la seva anàlisi és necessari una etapa d'extracció, purificació i preconcentració. Actualment, la tècnica extractiva més comunament emprada per mostres aquoses en l'àmbit dels PCPs és l'extracció en fase sòlida (SPE), tant "of-line" com "on-line". Pedrouzo et al (2011) resumeixen altres mètodes d'extracció per a mostres d'aigua, com per exemple l'extracció líquid-líquid (LLE) i la microextracció en fase sòlida (SPME).

Dels mètodes d'extracció existents per mostres sòlides, l'extracció soxhlet va ser la més utilitzada fins fa uns anys, però va caure en desús pel gran volum de dissolvents emprats i la llarga durada del procés. Una opció més utilitzada en els darrers temps és l'extracció mitjançant líquids pressuritzats PLE (*Pressurized Liquid Extraction*) (Peck 2006, Gago-Ferrero et al. 2011b, 2011c, 2013b) a on es produeix una extracció exhaustiva gràcies a l'elevada temperatura i pressió dels agents extractants.

Un cop extreta la mostra, la determinació i quantificació es fa a mitjançant cromatografia de líquids (LC, UPLC o HPLC) o cromatografia de gasos (GC) acoblada a espectrometria de masses (MS) o de masses en tàndem (MS<sup>2</sup>). Preferentment per la selectivitat i sensibilitat que proporciona, es prefereix aquesta última (Pedrouzo et al. 2011). Pel que fa als mètodes de ionització, la ionització a pressió atmosfèrica és la més habitual, en especial, la ionització per electrospray (ESI). Molts productes de cura personal i especialment els seus metabòlits i altres productes de transformació són polars, no volàtils i termolàbils, Per tant es determinen millor amb LC (Pedrouzo et al. 2011). En el cas de les fragàncies, però, s'analitzen majoritàriament per GC. Segons Bester (2007), per les seves propietats, totes les fragàncies tenen una pressió de vapor considerable, són més estables a canvis en la temperatura i lipofíliques, fet que permet analitzar-les per GC sempre que s'eliminin prèviament lípids o altres macromolècules de la mostra.

Així, a continuació s'enumeren alguns exemples d'anàlisi de mostres d'aigua descrits a la literatura:

- *Filtres UV, parabens i antimicrobials*: SPE (Oasis MCX) + UPLC-MS<sup>2</sup> (Sistema ACQUITY UPLCT<sup>M</sup>) (Kasprzyk-Hordern et al., 2008)

- *Filtres UV*: SPE (PRLP-s) + LC/ESI-MS<sup>2</sup> (QTrapTM) (Gago-Ferrero et al. , 2013)
- *Fragàncies*: LLE (n-hexà) + GC-MS (Agilent 6890 GC i serie 5973 MSD) (Lee et al.2010)
- *Triclosan*: SPE + LC/ESI-MS<sup>2</sup> (Gottschall, 2012)
- *Parabens i triclosan*: SPME (DVB/CAR/PDMS) + GC-MS<sup>2</sup> (Varian 450) (Regueiro et al. 2009).

## 4. DETERMINACIÓ EXPERIMENTAL DEL CONTINGUT DE PCPs EN AIGÜES RESIDUALS

### 4.1. Selecció de compostos

Després de l'estudi bibliogràfic sobre l'estat actual dels estudis ambientals dels PCPs, i un cop valorades les seves propietats físico-químiques, es va fer una selecció dels compostos a estudiar. En la Taula 13 hi són recopilats. En relació als antimicrobians, el TCS és un compost molt abundant el qual s'ha trobat que no s'elimina satisfactòriament en les EDAR. A més a més, és un compost relativament tòxic pel qual se l'hi ha trobat coeficient de perillositat superior a 1. De les fragàncies, els dos compostos més usats i consegüentment més detectats al medi ambient són el Galaxolide i el Tonalide; els quals tampoc s'eliminen satisfactòriament a les EDARs. En la bibliografia, s'ha demostrat que ambdues fragàncies són tòxiques. Els parabens, malgrat ser molt utilitzats en cosmètica, no presenten concentracions molt elevades al medi ambient en relació a la resta de PCPs; tot i això s'ha demostrat que presenten activitat estrogènica a concentracions relativament baixes, per la qual cosa mereixen ser estudiats en aquest projecte. Finalment, els filtres solars també poden presentar activitat estrogènica i són tòxics a temps curts. Per tot això, i per l'estès ús d'aquestes quatre famílies de compostos en la societat occidental, s'han volgut examinar i quantificar en aquest estudi.

Taula 13. Compostos seleccionats per a l'estudi

Família de PCP	Compost	CAS
<i>Antimicrobians</i>	<i>Triclosan (TCS)</i>	3380-34-5
	<i>Metiltriclosan (MTCS)</i>	4640-01-1
	<i>Triclocarban (TCC)</i>	101-20-2
<i>Fragàncies</i>	<i>Galaxolide (HHCB)</i>	1222-05-5
	<i>Tonalide (AHTN)</i>	1506-02-1
<i>Conservants - parabens</i>	<i>Benzilparaben</i>	94-18-8
	<i>Butilparaben</i>	94-26-8
	<i>Metilparaben</i>	99-76-3
	<i>Propilparaben</i>	94-13-3
<i>Filtres UV</i>	<i>Benzofenona-4 (BP4)</i>	4065-45-6

## **4.2. Reactius, materials i instrumentació**

TCS, MTCS, TCC, benzilparaben, butilparaben, metilparaben, propilparaben i BP4 s'han adquirit a Sigma-Aldrich (Steinheim, Alemanya) i HHCB i AHTN a LGC Standards (Teddington, Regne Unit). En relació als estàndards interns, el AHTN-d<sub>3</sub> a Dr. Ehrenstorfer (Augsburg, Alemanya) i finalment TCS-d<sub>3</sub>, benzilparaben-d<sub>4</sub> i BP3-d<sub>5</sub> a CDN Isotopes Inc (Quebec, Canadà).

Els dissolvents orgànics metanol, acetona, acetonitril (ACN) i l'aigua de qualitat HPLC són de la casa Merck (Darmstadt, Alemanya). L'acetat d'amoni (98%) utilitzat en la fase mòbil procedeix de la casa Sigma-Aldrich (Steinheim, Alemanya). El nitrogen (puresa>99.995%) utilitzat en els processos d'evaporació s'ha adquirit a Air Liquide (Barcelona, Catalunya). Finalment, els filtres de microfibra i membrana utilitzats en el pretractament de les aigües són de Whatman International Ltd (Maidstone, Regne Unit).

### ***Anàlisi LC-ESI-(QqLIT) MS/MS***

La preconcentració de les mostres i la seva separació cromatogràfica s'ha dut a terme en un cromatògraf de líquids utilitzant un sistema en línia (on-line) SPE-LC Symbiosi<sup>TM</sup> Pico de la casa Spark Holland (Emmen, Holanda). La separació s'efectua en una columna Purospher Star RP-18 (125x2.0mm; 5 µm) de Merck (Darmstadt, Alemanya), connectat en sèrie amb un espectròmetre de masses híbrid tiple quadrupol trampa de ions lineal 4000 QTRAP equipat amb una font Turbo Ion Spray (Applied Biosystems Inc, Foster City, EUA).

## **4.3. Optimització del mètode**

### **4.1.1. Mètode d'espectrometria de masses**

Prèviament a qualsevol pas, s'han preparat solucions patró, per a cada compost i per a cada estàndard intern, a una concentració de 100 mg/l usant metanol com a dissolvent. Aquestes solucions han estat guardades sempre a -20°C per a futures analítiques.

Per a la determinació mitjançant l'espectrometria de masses s'ha optimitzat el mètode de Gago-Ferreiro et al. (2011), desenvolupat originàriament per la determinació de filtres solars. El sistema opera en monitoratge de reacció múltiple (MRM) amb l'objectiu d'obtenir sensibilitat i selectivitat màxima. S'han volgut provar els dos modes de ionització ESI (positiu i negatiu), i

s'ha comprovat que s'obtenen millors resultats de sensibilitat en negatiu, per la qual cosa s'ha decidit treballar durant tot l'anàlisi en aquest mode.

Els paràmetres de voltatge de fragmentació (CV) i l'energia de col·lisió (CE) s'han optimitzat realitzant infusió directe per a cada tipus de compost mitjançant les solucions patró preparades diluïdes a 0.5 mg/l en ACN. A continuació (Taula 14) es mostren aquests valors optimitzats juntament amb el ió producte que els hi correspon. En tots els casos el ió precursor correspon a la molècula desprotonada  $[M-H]^-$ . Finalment, per a cada analit, de tots els valors obtinguts, s'han registrat un parell de fragments característics del seu ió precursor  $[M-H]^-$ , assenyalats en blau a la Taula 14. S'ha utilitzat la transició més intensa per quantificar i l'altre per confirmar la presència del compost,

També s'han optimitzat altres paràmetres que s'enumeren a continuació:

- Temperatura de la font = 600°C
- Potencial d'entrada = -10 V
- Gas de col·lisió 1 = 50 L/h
- Gas de col·lisió 2 = 60 L/h
- Gas cortina = 50 psi
- Voltatge capil·lar = - 4 KV

**Taula 14. Condicions MRM per a la determinació dels PCPs per HPLC-QqLIT-MS i ions producte proposats.**

Família de compost	Compost	Transició	Voltatge de fragmentació (DP)	Energia de col·lisió (CE)	Potencial d'enfocament del detector (CXP)
Antimicrobians	Metil Triclosan	297 > 183	-90	-50	-10
		297 > 183	-85	-46	-25
		297 > 119	-90	-80	-10
		297 > 119	-85	-68	-21
		297 > 80	-90	-100	-10
	Triclosan	287 > 241	-25	-12	-5
		287 > 161	-40	-70	-10
		287 > 142	-40	-40	-10
		287 > 142	-25	-62	-5
		287 > 125	-40	-70	-10
		287 > 89	-40	-70	-10
	Triclocarban	311 > 183	-95	-48	-9
		311 > 183	-50	-50	-10
		311 > 119	-95	-72	-7
		311 > 119	-50	-80	-10
		311 > 80	-50	-100	-10
	Triclosan d <sub>3</sub>	290 > 200	-30	-25	-10
		290 > 142	-30	-40	-10
		290 > 62	-30	-25	-10
		290 > 164	-30	-50	-10

Parabens	Benzilparaben	227 > 136	-65	-22	-1
		227 > 92	-65	-26	-9
	Butilparaben	193 > 137	-55	-22	-5
		193 > 92	-55	-34	-13
	Propilparaben	179 > 137	-60	-24	-5
		179 > 92	-60	-30	-13
	Metilparaben	151 > 136	-45	-20	-9
		151 > 92	-45	-28	-7
	Benzilparaben d <sub>4</sub>	231 > 140	-60	-25	-10
		231 > 96	-60	-25	-10
Fragàncies	Galaxolide	255 > 187	-70	-20	-31
		255 > 187	-50	-30	-10
		255 > 119	-70	-46	-19
		255 > 119	-50	-50	-10
		255 > 96	-50	-70	-10
	Tonalide	255 > 237	-80	-30	-21
		255 > 187	-80	-18	-13
		255 > 187	-75	-20	-10
		255 > 159	-75	-40	-10
		255 > 133	-70	-16	-1
		255 > 119	-75	-80	-10
	Tonalide d <sub>3</sub>	255 > 225	-60	-30	-10
		255 > 121	-65	-30	-19
		255 > 121	-60	-30	-10
		255 > 93	-65	-52	-5
		255 > 93	-60	-50	-10
Filtres UV	BP4	307 > 227	-80	-32	-45
		307 > 211	-80	-32	-55
		307 > 80	-80	-98	-55
	BP3d <sub>5</sub>	232 > 217	-50	-24	-3
		232 > 189	-120	-32	-1

Els compostos deuterats AHTN-d<sub>3</sub>, TCS-d<sub>3</sub>, Benzilparaben-d<sub>4</sub> i BP3-d<sub>5</sub> es fan servir com a patrons interns. Els patrons intern (IS) son substàncies afegides en quantitats i concentracions conegudes a totes les mostres, blancs i patrons de calibració al moment de realitzar l'anàlisi. D'aquesta manera, es pot trobar la relació entre el senyal de l'analit i el senyal del patró intern i quantificar el compost encara que hi hagi hagut alguna petita anomalia a l'anàlisi o hi hagin efectes de la matriu. Si el senyal de l'analit i el del patró intern responen de forma proporcional a fluctuacions aleatòries instrumentals i del mètode, el coeficient que s'estableixi entre elles és independent a les fluctuacions (Skoog et al. 2008).

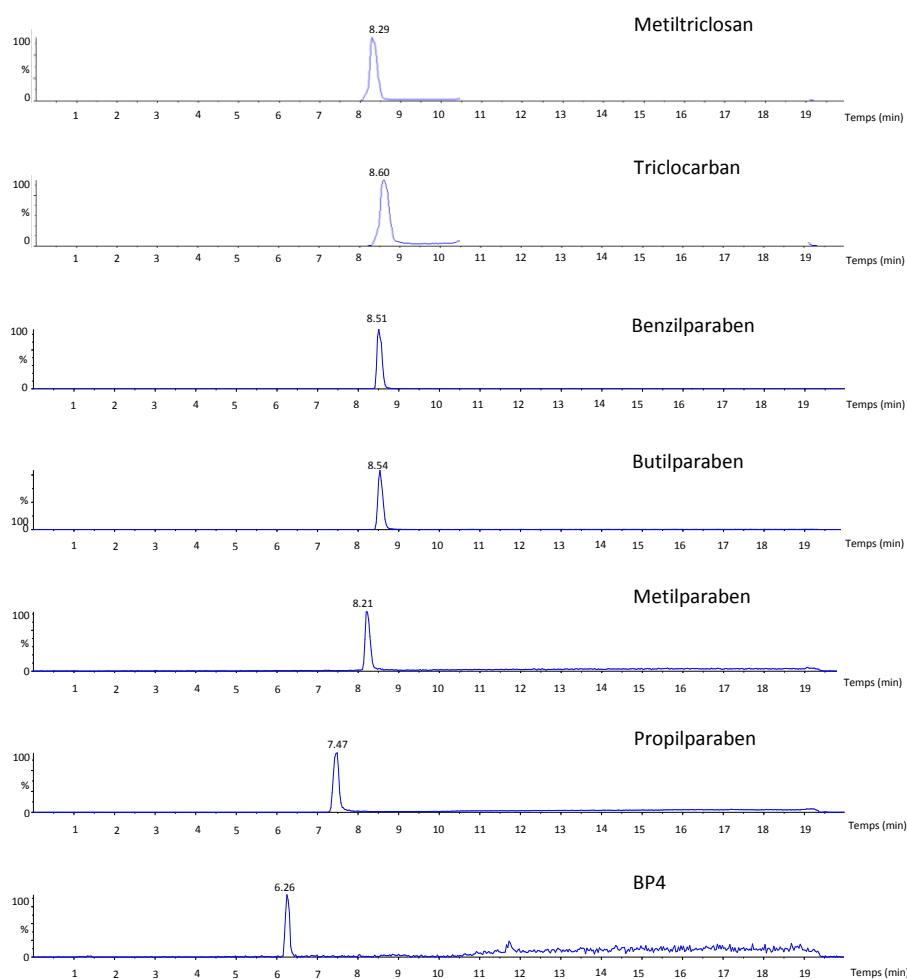
#### 4.1.2. Mètode de separació cromatogràfica

Per a la separació dels compostos en la mostra s'ha optimitzat el mètode descrit en una publicació anterior (Gago-Ferrero et al., 2013). Per a fer-ho, a partir de les solucions patró per a cada compost, se n'ha preparat una altra que conté una mescla de tots els PCPs a estudiar (1 µg/l).

Les fases mòbils utilitzades per a la separació són aigua de puresa HPLC (A) i ACN (B), les quals contenen 5 mM d'acetat d'amoni. Aquest acetat d'amoni té la funció de fomentar la formació dels ions moleculars, negatius en aquest cas. Amb una durada de 20 minuts i un cabal de la fase mòbil de 0.3 ml/min, el gradient d'elució s'ha configurat de la següent manera:

- I. 5% ACN els 3 primers minuts
- II. 50% ACN fins al minut 6
- III. 90% ACN fins al minut 13
- IV. Condicions totalment orgàniques durant els següents 5 minuts (100% ACN)
- V. Recuperació de les condicions inicials els següents dos minuts (95% H<sub>2</sub>O puresa HPLC i 5% d'ACN)

A continuació (Figura 2) es mostra el cromatograma per la mescla de compostos a 30 ng/l. Tal i com s'observa, la separació és correcta i els pics presenten una bona definició.



**Figura 2** Cromatograma MRM per la mescla de patrons a 30 ng/L



#### 4.1.3. Paràmetres de qualitat instrumental

Per tal d'establir paràmetres que avaluin la qualitat de l'instrument, s'han calculat els límits de detecció instrumental (ILOD) i els límits de quantificació instrumental (ILOQ) per a cada compost. El mètode de càlcul ha estat el següent:

$$ILOD = \frac{C_{min} \times 3 \times V_{inj}}{S/N} \quad (Eq. 3)$$

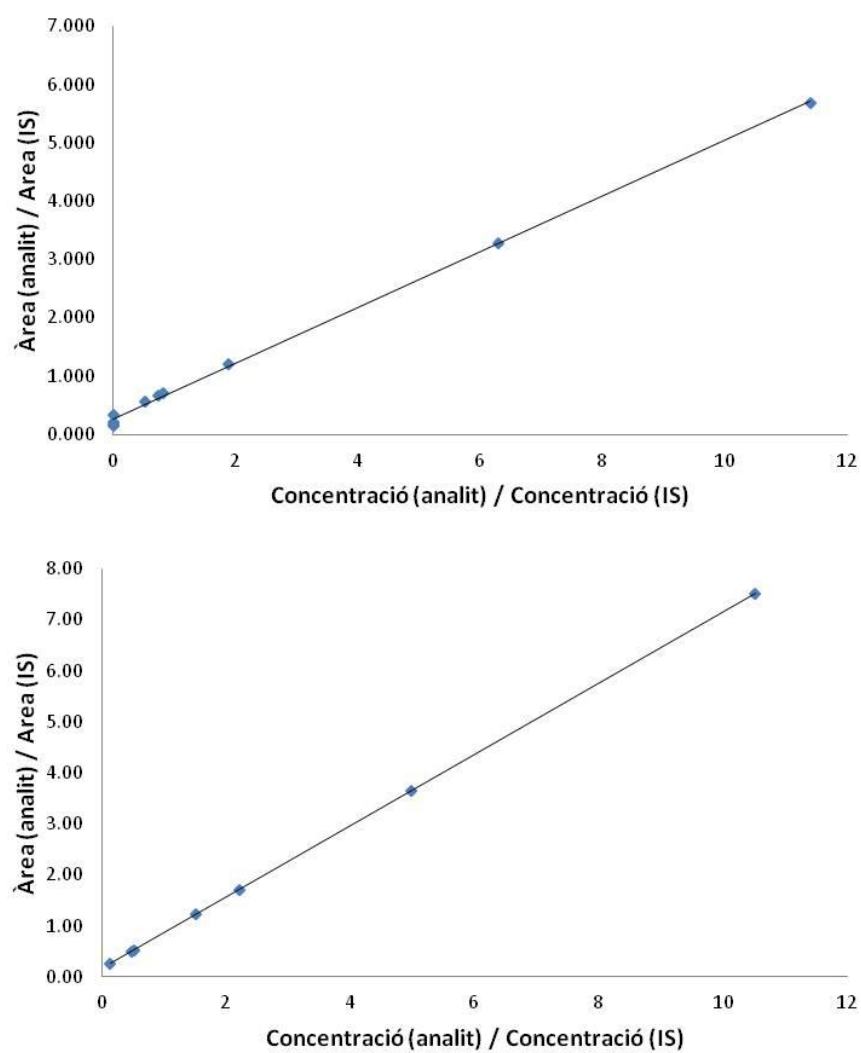
$$ILOQ = \frac{C_{min} \times 10 \times V_{inj}}{S/N} \quad (Eq. 4)$$

En ambdues equacions  $C_{min}$  representa la concentració mínima detectada en la recta de calibració,  $V_{inj}$  el volum injectat i  $S/N$  és la relació entre la senyal detectada i el soroll de fons en el punt  $C_{min}$ . Com es pot observar a la Taula 15, els intervals de linealitat estan compresos entre 0.1 i 500 ng/ml excepte en el cas del metilparaben i la benzofenona 4, on la linealitat de la recta s'ha vist més reduïda. Els límits de detecció són baixos, es situen entre 0.006 i 1.4 pg. En la Figura 2 es poden veure dos exemples de rectes de calibració on s'exposa la relació analit/IS.

Taula 15. Paràmetres de qualitat instrumental

	Benzilparaben	Butilparaben	Propilparaben	Metilparaben	BP4
Interval de linealitat (ng/ml)	0.1 – 500	0.1 – 500	0.1 – 500	3 – 100	5 – 500
Coefficient de correlació ( $r^2$ )	0.9998	0.9986	0.9970	0.9979	0.9914
ILOD (pg)	0.00915	0.07923	0.03128	0.00623	0.44236
ILOQ (pg)	0.03049	0.26410	0.10426	0.02078	1.47454

\*Problemes analítics varen reduir la quantitat de compostos a analitzar, veure apartat 4.3.2 per a justificació.



**Figura 3. Rectes de calibració obtingudes per el propilparaben (a dalt) i la BP4 (a baix).**

#### 4.4. Aplicació de la metodologia optimitzada: anàlisi de PCPs en mostres d'aigua residual de 20 EDARs de Catalunya.

Un dels objectius de la recerca aquí plantejada és el d'analitzar els compostos seleccionats en aigua residual, tant influent com efluent, d'estacions depuradores.

Les mostres s'han recol·lectat de 20 depuradores catalanes. A la taula 16 es recullen les estacions depuradores estudiades juntament amb les característiques generals del tractament secundari així com la disposició de tractament terciari i els habitants equivalents (H-eq) pels quals van ser dissenyades.

Taula 16. EDARs de les aigües analitzades i característiques de disseny (Font: Agència Catalana de l'Aigua).

EDAR	Tractament secundari	Tractament terciari	H-eq de disseny
LLEIDA	Biològic amb eliminació de N <sup>1</sup> i P <sup>2</sup>	No	140000
REUS	Biològic	No	195833
TARRAGONA	Biològic	No	175000
VILAFRANCA DEL PENEDÈS	Biològic amb eliminació de N i P	No	192000
VILA-SECA/SALOU	Biològic	Si	197917
LA LLAGOSTA	Biològic amb eliminació de P	No	358333
SABADELL/RIU SEC	Biològic amb eliminació de N i P	No	296333
TERRASSA	MBR <sup>3</sup> amb eliminació de N i P	No	400000
GIRONA	Biològic amb eliminació N i P	No	206250
MATARÓ	Biològic	No	451250
MONTORNÉS DEL VALLES	Biològic amb eliminació de N i P	No	300000
VIC	Biològic amb eliminació de N i P	No	204166
GAVÀ/VILADECANS	Biològic amb eliminació de N i P	No	384000
MONTCADA	Biològic	No	423500
EL PRAT DE LLOBREGAT	Biològic amb eliminació de N i P	Si	2275000
RUBÍ	Biològic amb eliminació de N	No	135000
ST FELIU DE LLOBREGAT	Biològic amb eliminació de N i P	Si	373333
BESÒS (Fòrum)	Biològic	No	2843750
GRANOLLERS	Biològic amb eliminació de N i P	No	121500
MANRESA	Biològic amb eliminació de N i P	No	196167

<sup>1</sup>N: nitrogen

<sup>2</sup>P: fòsfor

<sup>3</sup>MBR: Bioreactor de membrana

#### **4.4.1. Presa i conservació de la mostra**

Les mostres, tant efluentes com influents, varen ser preses al 2011, en quantitats superiors a 200 ml. Un cop dut a terme el mostreig, es van traslladar en fred al laboratori i allà es van filtrar mitjançant, primer, filtres de microfibra de vidre d'1 µm i després filtres de membrana de nylon de 0.45 µm. Després de ser filtrades es van conservar a -20°C per a analítiques posteriors.

#### **4.4.2. Incidències durant l'anàlisi**

En la química analítica i ambiental, la contaminació de les mostres pot resultar un problema ja que, sovint, els nivells a detectar són molt baixos. Per aquest motiu, s'han pres mesures per a evitar aquest tipus d'incidències. En tot moment s'ha manipulat el material i s'han fet els anàlisis amb guants, el material de vidre s'ha rentat sempre amb etanol i acetona abans de ser utilitzat i el material no volumètric com els vials s'han tractat tèrmicament amb un forn de mufla a 360°C. A més a més, les mostres s'han emmagatzemat sempre en la foscor, cobrint-les amb paper d'alumini, per evitar fotodegradació dels compostos a analitzar.

Malgrat prendre aquestes mesures, han sorgit incidències al llarg de la recerca que han reduït els nombre de compostos a quantificar, tal com s'aprecia a partir de la Taula 15 o en la Figura 2 on no apareixen tots els compostos que es mencionen inicialment a les Taules 13 i 14. Aquestes incidències són les següents:

- Les fragàncies analitzades (HHCB, AHTN i AHTN-d3) no s'han pogut distingir en cap moment durant el procés d'optimització del mètode de separació. En la literatura revisada, aquest grup de compostos s'analitzava majoritàriament per cromatografia de gasos i en aquest treball s'ha volgut comprovar si l'anàlisi LC-ESI-(QqLIT) MS/MS proporcionava resultats acceptables donat els bons resultats obtinguts en l'anàlisi d'altres PCPs com són els filtres solars. S'ha vist que, almenys seguint aquest procediment, les fragàncies no es poden determinar.
- El triclosan i el triclosan-d3 no s'han trobat en les anàlisis posteriors de les mostres ni en la recta de calibració, per la qual cosa no s'han pogut quantificar, com tampoc aquells compostos que depenien d'aquest patró intern: triclocarban i metiltriclosan.

A causa d'aquestes incidències, de tots els compostos inicialment objecte d'estudi només han sigut quantificats els parabens i la benzofenona 4.

#### 4.4.3. Paràmetres de qualitat del mètode

A partir de les dades obtingues en la validació del mètode mitjançant l'anàlisi de mostres reals, s'han obtingut dos paràmetres de qualitat del mètode: límit de detecció del mètode (MLOD) i límit de quantificació del mètode (MLOQ), assenyalats a la Taula 17 i calculats a partir de les Equacions 5 i 6. Els límits tant de detecció com de quantificació es mantenen baixos pels parabens ja que cap supera el 0.1 ng/L, en canvi són més elevats per la benzofenona, que en el cas del MLOQ és de gairebé 3.5 ng/L.

$$MLOD = \frac{\frac{C_{min} \times 3 \times V_{inj}}{S/N}}{Volum\ mostra\ inicial\ (25ml)} \quad (Eq. 5)$$

$$MLOQ = \frac{\frac{C_{min} \times 10 \times V_{inj}}{S/N}}{Volum\ mostra\ inicial\ (25ml)} \quad (Eq. 6)$$

Taula 17. Paràmetres de qualitat del mètode

	Benzilparaben	Butilparaben	Propilparaben	Metilparaben	BP4
<b>Interval de linealitat (ng/ml)</b>	0.1 – 500	0.1 – 500	0.1 – 500	3 – 100	5 – 500
MLOD (ng/l)	-	0.00263	0.01192	0.01561	1.04177
MLOQ (ng/l)	-	0.00878	0.03975	0.05203	3.47257

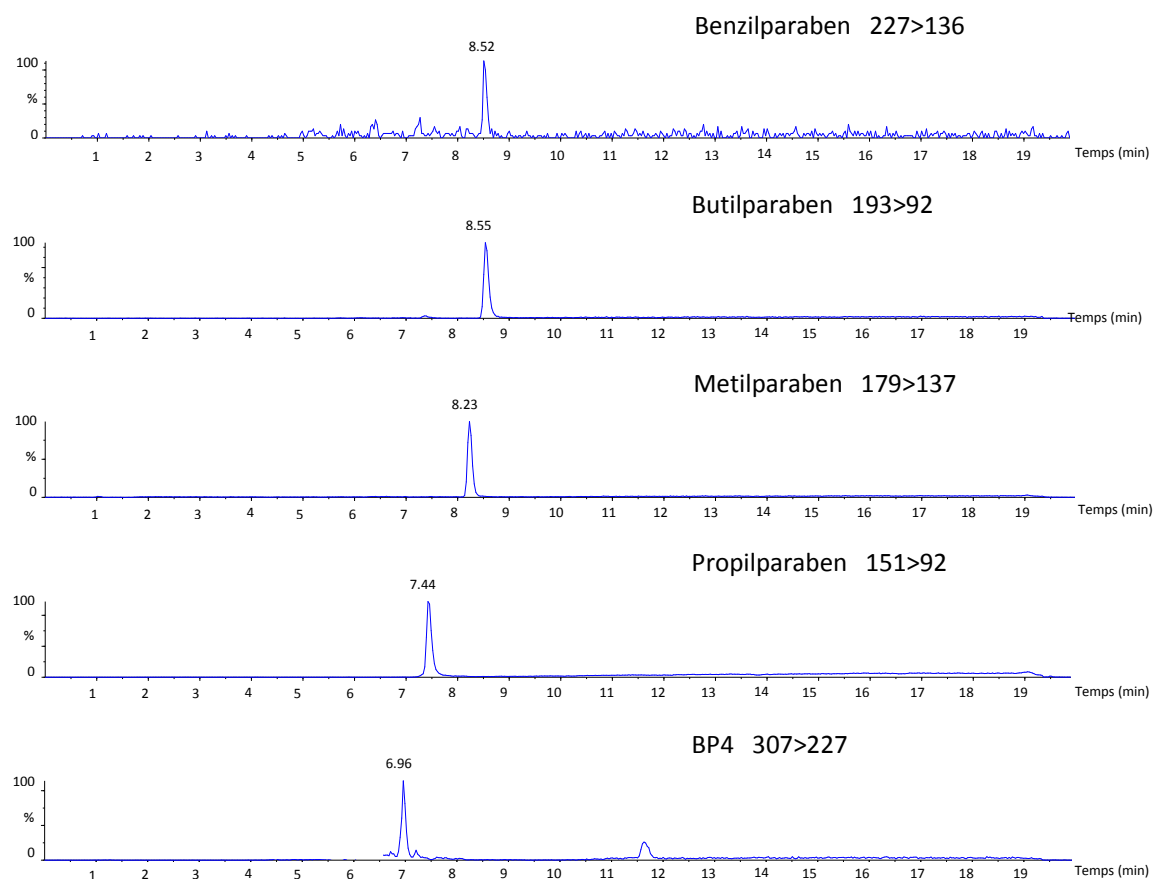
#### 4.4.4. Resultats

El mètode optimitzat (apartat 4.3.) ha estat validat i aplicat en les mostres d'efluent i influent de les 20 depuradores descrites al començament d'aquest apartat (Taula 16). Com s'aprecia, les EDARs tenen tractaments biològics on majoritàriament s'hi eliminen nutrients (nitrogen i fòsfor). Només tres d'elles disposen de tractament terciari: la de Vila-seca, la del Prat de Llobregat i la de St. Feliu de Llobregat, entre les quals la segona tracta el volum més gran d'aigua de tot el conjunt de depuradores catalanes estudiades.

Les mostres s'han analitzat seguint el mètode descrit anteriorment. En primer lloc s'han preparat dissolucions de 25 ml de mostra les quals contenen 0.25 µl de patró intern<sup>13</sup> de

<sup>13</sup> El factor de dilució queda anul·lat a causa del factor de concentració cartutxos d'extracció en línia PLRPs utilitzats.

concentració 50 µg/l i la resta, aigua de qualitat HPLC. En el cas de les aigües d'influent, la mostra es dilueix 3 vegades abans de preparar la dissolució de 25 mL (és a dir, la dissolució conté 8.33 ml de la mostra i 16.66 d'aigua qualitat HPLC). D'aquestes solucions, es va agafar una alíquota de 5 ml la qual va ser injectada a l'equip. Pel que fa a les mostres del patró de calibració, s'han col·locat al finalitzar l'anàlisi de les mostres objecte d'estudi (influent i efluent) per obtenir dades el més real possibles. A mode il·lustratiu (Figura 4), es mostra un exemple de cromatograma d'una mostra influent real, concretament de l'EDAR de La Llagosta (Vallès Oriental)



**Figura 4. Cromatograma corresponent a la mostra de l'influent de l'EDAR de La Llagosta**

A l'hora de valorar els resultats obtinguts, cal remarcar que els intervals de linealitat de les rectes de calibració tenen el seu màxim a 500 ng/ml excepte al metilparaben que és de 300 ng/ml (Taules 15 i 17). Per aquest motiu les dades superiors a aquesta concentració s'han de prendre com a semiquantitatives i han de servir per fer-se una idea de l'ordre de magnitud de les concentracions dels compostos. El benzilparaben no s'ha detectat en cap mostra.

A trets generals, l'eliminació dels parabens és gairebé 100% efectiva en la majoria d'EDARS (Taula 18), és a dir, moltes EDARs aboquen concentracions inferiors al límit de quantificació, que per la família de parabens el seu màxim es situa a 0.2 ng/ml.

**Taula 18. Concentracions dels parabens estudiats i del filtre solar BP4 en les aigües residuals influents i elfuents analitzades**

EDAR	Benzilparaben (ng/L)		Butilparaben (ng/L)		Propilparaben (ng/L)		Methylparaben (ng/L)		BP4 (ng/L)	
	<i>Influent</i>	<i>Efluent</i>	<i>Influent</i>	<i>Efluent</i>	<i>Influent</i>	<i>Efluent</i>	<i>Influent</i>	<i>Efluent</i>	<i>Influent</i>	<i>Efluent</i>
<i>Lleida</i>	< LOQ	< LOQ	96	< LOQ	5010	< LOQ	2466	< LOQ	690	1080
<i>Reus</i>	< LOQ	< LOQ	7.05	< LOQ	1371	< LOQ	< LOQ	< LOQ	1470	663
<i>Tarragona</i>	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	459	5.56	< LOQ	< LOQ	372	296
<i>Vilafranca del Penedès</i>	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	76.8	< LOQ	< LOQ	< LOQ	1062	277
<i>Vila-Seca/Salou</i>	< LOQ	< LOQ	39.3	< LOQ	858	83.6	714	137	1008	412
<i>La Llagosta</i>	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	414	< LOQ	75.6	< LOQ	196.2	634
<i>Sabadell/Riu Sec</i>	< LOQ	< LOQ	65.7	< LOQ	1695	2.58	< LOQ	< LOQ	1806	1060
<i>Terrassa</i>	na <sup>1</sup>	< LOQ	na <sup>1</sup>	< LOQ	na <sup>1</sup>	< LOQ	na <sup>1</sup>	< LOQ	na <sup>1</sup>	393
<i>Girona</i>	< LOQ	< LOQ	16.35	< LOQ	1005	< LOQ	41.1	< LOQ	1332	585
<i>Mataró</i>	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	696	< LOQ	801	< LOQ	1320	417
<i>Montornés del Vallès</i>	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	47.4	< LOQ	< LOQ	< LOQ	387	196
<i>Vic</i>	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	225.3	< LOQ	< LOQ	< LOQ	438	400
<i>Gavà/Viladecans</i>	< LOQ	< LOQ	1.602	< LOQ	855	< LOQ	< LOQ	< LOQ	1317	487
<i>Montcada</i>	< LOQ	< LOQ	105	< LOQ	1494	< LOQ	< LOQ	< LOQ	1047	648
<i>El Prat de Llobregat</i>	< LOQ	< LOQ	360	< LOQ	5700	< LOQ	2211	< LOQ	1074	720
<i>Rubí</i>	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	156.6	< LOQ	< LOQ	< LOQ	516	321
<i>St Feliu de Llobregat</i>	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	363	< LOQ	< LOQ	< LOQ	969	376
<i>Besòs (Fòrum)</i>	< LOQ	< LOQ	11.46	< LOQ	648	< LOQ	< LOQ	< LOQ	675	862
<i>Granollers</i>	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	204.9	< LOQ	< LOQ	< LOQ	603	736
<i>Manresa</i>	nd <sup>2</sup>	< LOQ	71.1	< LOQ	2475	< LOQ	2220	< LOQ	984	86.1

<sup>1</sup>na: no aplica (no es disposa de la mostra d'entrada)

<sup>2</sup>nd: no detectat



Seguint amb el grup de conservants parabens, s'ha comparat l'aportació de cada un d'ells en les aigües influents. En la Figura 4 es pot apreciar com els parabens més utilitzats són el metilparaben i el propilparaben. També es pot veure com la presència del butilparaben és molt inferior als altres dos. Les instal·lacions que reben influents més carregats en parabens són la de Manresa, El Prat de Llobregat i la de Lleida. Remarcar que el propilparaben és l'únic compost d'aquesta família detectat per sobre del límit de quantificació en totes les mostres d'aigua influent. El BP4, com el propilparaben també es troba en totes les mostres influents.

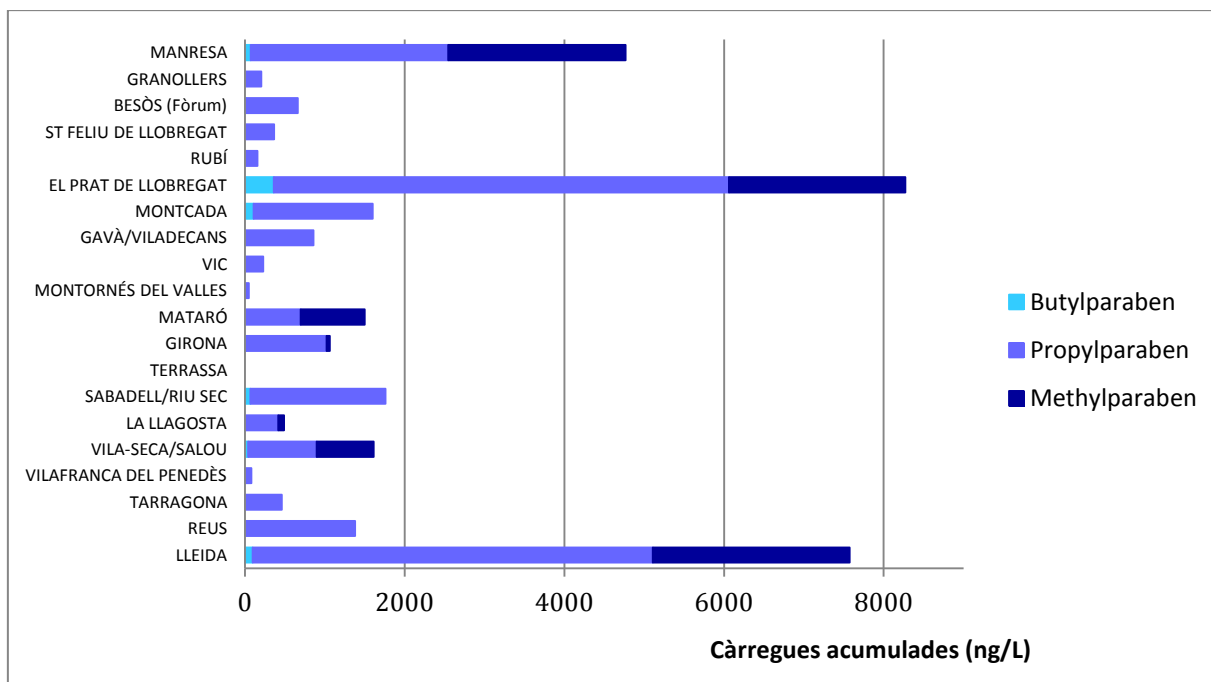


Figura 5. Aportació dels diferents parabens analitzats en les aigües residuals influents.

A continuació, a la Taula 19 es mostren les taxes d'eliminació per a cada EDAR. Com ja s'ha esmentat, quan s'indica que l'eliminació és de gairebé un 100%, les concentracions a l'efluent són inferiors al límit de quantificació. L'eliminació més deficitària és la del filtre solar BP4 (Taula 19), on només en un cas, Manresa, s'arriba a percentatges entorn al 90%. 11 de les 20 EDAR no eliminen ni el 50% del filtre solar. La Figura 5 representa gràficament els nivells d'entrada i sortida per aquest filtre solar, es veu com en tots els casos influents (excepte Terrassa, que no es disposa de mostra) les concentracions de BP4 no baixen dels 200 ng/L. És l'EDAR de Sabadell/Riu Sec la que presenta quantitats superiors a d'aquest compost en l'influent i és la instal·lació de Manresa la que té nivells més baixos de BP4 a la sortida, així com és també la que té millor rendiment d'eliminació (91.25%).

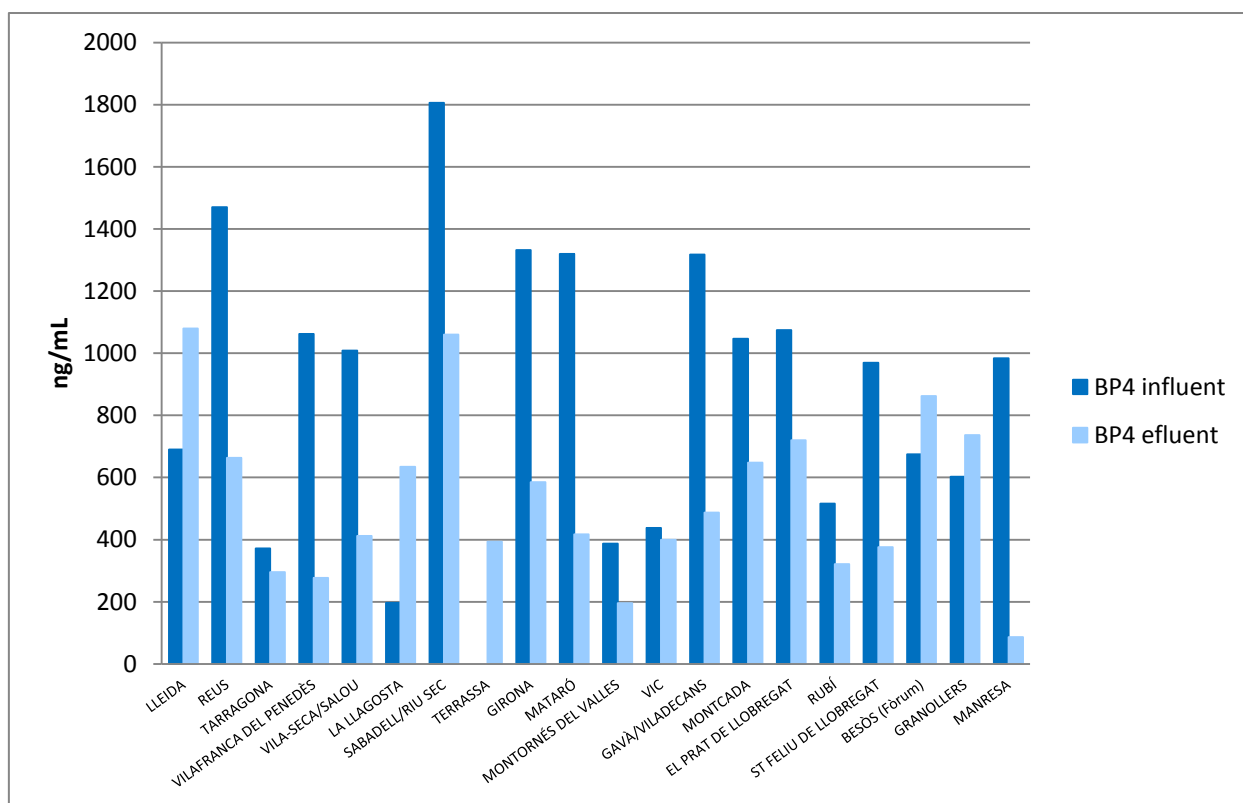
És amb aquest compost que hi ha casos d'eliminacions negatives, és a dir, hi ha concentracions superiors a les aigües de sortida que a les d'entrada de la depuradora (veure Figura 6 per a la representació gràfica d'aquest fenomen). Les depuradores que es troben en aquest cas són Lleida, La Llagosta, Besòs (Fòrum) i Granollers. Aquest fet pot justificar-se per dos motius:

- A l'hora del disseny experimental de la presa de mostra no es va respectar els temps de residència hidràulica de la instal·lació. Per la qual cosa, les mostres recollides a l'entrada de l'EDAR (influent) no es correspondrien amb les de l'efluent.
- El compost present a les aigües residuals influents pot ser-hi en diverses formes, no sempre la que s'està cercant sinó en algun dels seus derivats. Es pot donar el cas que aquests derivats tornin a la seva forma original dins el procés de depuració, fent augmentar la concentració del compost que es cerca a la sortida respecte la seva concentració a l'entrada.

**Taula 19. Rendiments d'eliminació dels parabens i de BP4 en les depuradores estudiades.**

<b>Rendiment d'eliminació</b>	<b>Butilparaben</b>	<b>Propilparaben</b>	<b>Metilparaben</b>	<b>BP4</b>
<i>Lleida</i>	≈ 100.00%	≈ 100.00%	≈ 100.00%	-56.52%
<i>Reus</i>	≈ 100.00%	≈ 100.00%	-	54.90%
<i>Tarragona</i>	-	98.79%	-	20.43%
<i>Vilafranca del Penedès</i>	-	≈ 100.00%	-	73.92%
<i>Vila-Seca/Salou</i>	≈ 100.00%	90.26%	80.81%	59.13%
<i>La Llagosta</i>	-	≈ 100.00%	≈ 100.00%	-223.14%
<i>Sabadell/Riu Sec</i>	≈ 100.00%	99.85%	-	41.31%
<i>Terrassa</i>				
<i>Girona</i>	100.00%	≈ 100.00%	≈ 100.00%	56.08%
<i>Mataró</i>	-	≈ 100.00%	≈ 100.00%	68.41%
<i>Montornés del Vallès</i>	-	≈ 100.00%	-	49.35%
<i>Vic</i>	-	≈ 100.00%	-	8.68%
<i>Gavà/Viladecans</i>	≈ 100.00%	≈ 100.00%	-	63.02%
<i>Montcada</i>	≈ 100.00%	≈ 100.00%	-	38.11%
<i>El Prat de Llobregat</i>	≈ 100.00%	≈ 100.00%	≈ 100.00%	32.96%
<i>Rubí</i>	-	≈ 100.00%	-	37.79%
<i>St Feliu de Llobregat</i>	-	≈ 100.00%	-	61.20%
<i>Besòs (Fòrum)</i>	-	≈ 100.00%	-	-27.70%
<i>Granollers</i>	-	≈ 100.00%	-	-22.06%
<i>Manresa</i>	≈ 100.00%	≈ 100.00%	≈ 100.00%	91.25%

Nota: Les caselles buides (-) són el resultat de nivells d'entrada i sortida inferiors a LOQ



**Figura 6. Presència del filtre solar BP4 en totes les EDARS estudiades, tant en aigües residuals influents com efluents.**

## 5. DISCUSSIÓ DELS RESULTATS

A trets generals, i a partir del treball de recerca bibliogràfica realitzat es fa palesa la ubiqüitat del filtre solar BP4 i d'alguns dels parabens investigats. Els parabens, segueixen essent molt usats com a conservants, no només en PCPs sinó també en productes alimentaris o farmacèutics (González-Mariño et al. 2011), mentre que la preocupació vers els problemes derivats de la radiació solar (cremades, càncer, etc) ha augmentat molt en els darrers anys, fet que ha provocat un increment important del consum de cremes que contenen filtres solars. Aquesta dinàmica de consum massiu val també per la resta de productes de cura personal (perfums, maquillatge, etc).

Entrant més en els resultats obtinguts en la segona part del projecte, la part d'experimentació al laboratori, en primer lloc cal qüestionar-se els problemes que han sorgit durant l'anàlisi de fragàncies i TCS:

- Les característiques de les fragàncies difereixen una mica de les característiques generals de la resta de compostos presents als productes de cura personal. Normalment, aquests es caracteritzen per ser no volàtils i sovint termolàbils (les seves característiques varien en funció de la temperatura), aquestes característiques fan que la cromatografia de líquids sigui una bona tècnica per analitzar-los. Per contra, la pressió de vapor de les fragàncies és més elevada, per la qual cosa tendeixen a volatilitzar-se. Probablement aquesta hagi estat la causa de la deficient separació dels compostos al llarg del procés d'optimització, i per aquesta raó la majoria de literatura consultada ha emprat la cromatografia de gasos enlloc de la de líquids.
- Pel que fa als agents antimicrobians, tot i que en el seu moment, el TCS i el seu estàndard isotòpicament marcat, TCS-d<sub>3</sub>, s'han optimitzat correctament, no s'han trobat en els resultats de les mostres ni dels patrons. Molt probablement es degui a un problema de fotodegradació ja comentat en altres publicacions (Reiss et al. 2002). Per exemple, Bester (2005) va calcular que el temps de vida promig del TCS al riu Ruhr (Alemanya) era d'11 dies. Remarcant que entre l'optimització del mètode i l'anàlisi de les mostres van transcórrer més d'11 dies. Tot i això, les mostres varen ser emmagatzemades en la foscor i a -20°C, per la qual cosa se'n conclou una sensibilitat molt elevada del TCS a la fotodegradació. La Unió Europea, des de Sanitat i Consum, revisa la fotodegradació del triclosan i identifica 8 fotoproductes (majoritàriament

clorats). Esmenten que, en solucions aquoses, el triclosan es degrada quan es sotmet en irradiació continua amb llum artificial, a 25°C i a pH 7, i que en aquestes condicions, el seu temps de vida mig és de 41 minuts.

En segon lloc, els intervals de linealitat no han arribat en cap cas a valors superiors a 500 ng/l, probablement es degui a la sensibilitat de l'equip i a problemes de saturació del MS/MS en concentracions superiors. Tot i així, els resultats superiors a aquests valors poden donar-se com a semiquantitatius, fet que permet valorar-ne l'ordre de magnitud.

En tercer lloc, es constata l'eficàcia dels processos de depuració convencionals biològics (conventional activated sludge, CAS) en l'eliminació dels parabens. Els resultats obtinguts, estan en línia amb la resta d'investigacions que s'han dut a terme amb els parabens. Per exemple, González-Mariño et al. (2011) van avaluar la presència i biodegradació de parabens en aigües residuals. Els compostos més detectats, tant en influents com en efluent de depuradora, varen ser el metilparaben i el propilparaben. Concretament, la concentració mitjana del propilparaben era d'uns 1400 ng/l, amb uns màxims de 2800 ng/l, dades que es situen en el mateix ordre de magnitud que les obtingudes en aquesta investigació. Aquest compost també va ser trobat en el 100% de les mostres analitzades. També es va concloure que el 100% de butilparaben detectat als influents s'eliminava durant el procés de depuració i no podia detectar-se en els efluent de les instal·lacions. En global, les eficiències d'eliminació dels parabens (metil, propil i butil) van trobar-se superiors al 95% seguint la mateixa tendència que el present estudi.

Com es mostra en la Figura 5, es corrobora el que en la revisió de la literatura ja es feia referència, els parabens més utilitzats són el metilparaben i el propilparaben ja que per efectes sinèrgics milloren les seves propietats si es formulen junts. Conseqüentment, són els més presents en les mostres d'influent, igual que van ser els més detectats, per exemple, per Alberó et al. (2012) en l'estudi que van dur a terme sobre concentració de parabens en fangs de depuradora.

En quart lloc, les concentracions del filtre solar BP4 també estan en la línia de recerques anteriors. Gago-Ferrero et al. (2013) van examinar les concentracions de diversos filtres solars en diferents tipus d'aigua. Els valors més elevats de BP4 es donaven en les aigües residuals, arribant a unes concentracions màximes de l'ordre de 1500 ng/l, valors molt similars als detectats. Els problemes de depuració del filtre BP4 també es donen en l'article anteriorment esmentat, on els efluent de les EDAR arriben a unes concentracions d'uns 1400 ng/l. Tornant

als resultats d'aquest projecte, la presència de tractament terciari o el tipus de tractament secundari no comporta, en aquest cas, una augment en els rendiments d'eliminació.

En darrer terme, les concentracions màximes observades, tant en parabens com en filtres solars, són molt inferiors als valors de concentració que provoquen un efecte tòxic segons es va trobar a la revisió bibliogràfica. Tot i això, cal fer atenció a aquestes famílies, ja que les dues presenten activitat estrogènica a concentracions baixes. Per exemple s'ha demostrat que els parabens alteren la bioluminescència de *V.fischeri*, amb a  $EC_{50}$  tant baixes com la del benzilparaben ( $EC_{50} = 3.8 \mu\text{g/l}$ ), així com també s'ha estudiat l'augment de la concentració de VTG en peixos després de l'exposició continuada a 4 filtres solars diferents.

## 6. CONCLUSIONS

La realització del present projecte permet extreure una sèrie de conclusions. En relació a la primera part de recerca bibliogràfica, les conclusions són les següents:

- Segons les dades bibliogràfiques recol·lectades, la presència de productes de cura personal al medi ambient és un fet innegable. La bibliografia demostra la seva ubiqüitat a causa de l'ampli i continuat ús que se'n fa en la societat.
- En molts casos, les dades de toxicitat són inferiors a les dades ambientals. Malgrat això, en algunes ocasions, es demostren possibles riscos que cal tenir en compte, com el potencial bioacumulador en la cadena tròfica o els efectes de disrupció endocrina en éssers vius.
- Generalment, segons la literatura consultada, els grups de productes de cura personal més detectats són els antimicrobians, les fragàncies i els filtres solars. Són, a la vegada, els que presenten major toxicitat segons la literatura consultada. Als antimicrobians i a les fragàncies més abundants (Galaxolide i Tonalide) se'ls hi atorguen coeficients de perillositat importants. En relació als filtres solars, estudis demostren el seu potencial com a disruptors endocrins ja que concentracions relativament baixes poden fer augmentar la concentració de la vitel·logenina en organismes, com ara els peixos.
- Els dos parabens més utilitzats: metilparaben i propilparaben, també es mostren en concentracions gens menyspreables. Malgrat que hi hagi estudis que esmentin un risc a presentar perillositat en el medi ambient baix, a causa de les seves propietats com a disruptors endocrins i les toxicitats mostrades en *D. magna* i *V. fischeri* cal fer-los-hi atenció.
- Els repel·lents d'insectes són, fins al moment, substàncies que comporten poc risc associat; se'n necessitarien valors molt superiors, s'estima que han de ser més de mil vegades els actuals per causar efectes nocius significatius als ecosistemes.

Un cop dut a terme la part experimental, és a dir, l'estudi de la presència d'un conjunt de PCPs en aigües residuals d'entrada i sortida d'estacions depuradores d'aigües residuals, i avaluats els resultats, es conclou que:

- L'adaptació del mètode de Gago-Ferrero et al. (2013) per la determinació d'alguns filtres solars, el qual es basa en la metodologia analítica LC-ESI-(QqLIT)-MS/MS és vàlid

per a l'anàlisi de parabens i la benzofenona-4 (filtres solar) en aigua amb mode de ionització ESI negatiu.

- Cal seguir treballant en l'anàlisi dels antimicrobians a partir d'aquesta metodologia analítica, ja que sembla que problemes de fotodegradació poden alterar la mostra.
- Ha quedat palesa la dificultat d'anàlisi de les fragàncies mitjançant cromatografia de líquids. Es requereix continuar treballant en l'optimització del mètode per arribar a poder-les quantificar.
- Es confirma la presència de parabens en l'aigua residual de 20 depuradores catalanes. D'aquesta família de PCPs, el propilparaben és el més abundant, seguit del metilparaben. Es confirma, a la vegada, els elevats rendiments d'eliminació de parabens en els tractaments de depuració convencionals (90-100%).
- Es confirma, també, la presència del filtre solar BP4 en l'aigua residual analitzada, així com els baixos rendiments d'eliminació que mostren les EDARs vers el filtre solar. Cal fer-hi especial atenció ja que les concentracions de sortida d'algunes instal·lacions arriben als µg/l.
- Malgrat les concentracions als efluents dels compostos estudiats, no superen les concentracions que causen efecte tòxic esmentades per la literatura, es necessari seguir estudiant els efectes medioambientals dels filtres solars, els parabens i altres PCPs (fragàncies i antimicrobians) al medi ambient, per determinar de forma realista el risc que suposen a llarg termini per l'ecosistema.



## BIBLIOGRAFIA

Albero, B., Pérez, R. A., Sánchez-Brunete, C., i Tadeo, J. L. (2012). Occurrence and analysis of parabens in municipal sewage sludge from wastewater treatment plants in Madrid (Spain). *Journal of Hazardous Materials*, 239–240(0), 48-55.

Bachelot, M., Li, Z., Munaron, D., Le Gall, P., Casellas, C., Fenet, H., i Gomez, E. (2012). Organic UV filter concentrations in marine mussels from French coastal regions. *Science of the Total Environment*, 420(0), 273-279.

Balmer, M. E., Poiger, T., Droz, C., Romanin, K., Bergqvist, P., Müller, M. D., i Buser, H. R. (2004). Occurrence of methyl-triclosan, a transformation product of the bactericide triclosan, in fish from various lakes in Switzerland. *Environmental Science and Technology*, 38(2), 390-395.

Bazin, I., Gadai, A., Touraud, E., i Roig, B. (2010). Hydroxy benzoate preservatives (parabens) in the environment: Data for environmental toxicity assessment. *Environmental Pollution*, 16, 245-257.

Bester, K. (2005). Fate of triclosan and triclosan-methyl in sewage treatment plants and surface water. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 49(1), 9-17.

Bester, K. (2009). Analysis of musk fragrances in environmental samples. *Journal of Chromatography A*, 1216(3), 470-480.

Bester, K., Hüffmeyer, N., Schaub, E., i Klasmeier, J. (2008). Surface water concentrations of the fragrance compound OTNE in Germany – A comparison between data from measurements and models. *Chemosphere*, 73(8), 1366-1372.

Brausch, J. M., i Rand, G. M. (2011). A review of personal care products in the aquatic environment: Environmental concentrations and toxicity. *Chemosphere*, 82(11), 1518-1532

Buser, H-R., Balmer M.E., Schmid P, i Kohler M. (2006). Occurrence of UV filters 4-methylbenzylidene camphor and octocrylene in fish from various Swiss rivers with inputs from wastewater treatment plants. *Environmental Science and Technology*, 40, 1427-1431

Canadian Environmental Protection Act, CEPA. (1999)

Conveni d'Estocolm sobre Contaminants Orgànics persistents (COPs) (2004)

Coogan, M. A., Edziyie, R. E., La Point, T. W., i Venables, B. J. (2007). Algal bioaccumulation of triclocarban, triclosan, and methyl-triclosan in a north Texas wastewater treatment plant receiving stream. *Chemosphere*, 67(10), 1911-1918.

Costanzo, S. D., Watkinson, A. J., Murby, E. J., Kolpin, D. W., i Sandstrom, M. W. (2007). Is there a risk associated with the insect repellent DEET (N,N-diethyl-m-toluamide) commonly found in aquatic environments? *Science of the Total Environment*, 384(1-3), 214-220.

Darbe, P. D., i Harvey, P. W. (2008). Paraben esters: Review of recent studies of endocrine toxicity, absorption, esterase and human exposure and discussion of potential human health risks (review). *Journal of Applied Toxicology*, 28(5), 561-78.

Dussault, È. B., Balakrishnan, V. K., Sverko, E., Solomon, K. R., i Sibley, P. K. (2008). Toxicity of human pharmaceuticals and personal care products to benthic invertebrates. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 27(2), 425-32.

Fent, K., Kunz, P. Y., Zenker, A., i Rapp, M. (2010). A tentative environmental risk assessment of the UV-filters 3-(4-methylbenzylidene-camphor), 2-ethyl-hexyl-4-trimethoxycinnamate, benzophenone-3, benzophenone-4 and 3-benzylidene camphor. *Marine Environmental Research*, 69, Supplement 1(0), S4-S6.

Fent, K., Zenker, A., i Rapp, M. (2010). Widespread occurrence of estrogenic UV-filters in aquatic ecosystems in Switzerland. *Environmental Pollution*, 158(5), 1817-1824.

Fromme, H., Otto, T., i Pilz, K. (2001). Polycyclic musk fragrances in different environmental compartments in Berlin (Germany). *Water Research*, 35(1), 121-128.

Gago-Ferrero, P., Díaz-Cruz, M. S., i Barceló, D. (2011). Occurrence of multiclass UV filters in treated sewage sludge from wastewater treatment plants. *Chemosphere*, 84(8), 1158-1165.

Gago-Ferrero, P., Díaz-Cruz, M. S., i Barceló, D. (2011b). Fast pressurized liquid extraction with in-cell purification and analysis by liquid chromatography tandem mass spectrometry for the determination of UV filters and their degradation products in sediments. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, (400), 2195-2204.

Gago-Ferrero, P., Díaz-Cruz, M. S., i Barceló, D. (2011c). Occurrence of multiclass UV filters in treated sewage sludge from wastewater treatment plants. *Chemosphere*, (84), 1158-1165.

Gago-Ferrero, P., Díaz-Cruz, S., Barceló, D. (2012). An overview of UV-absorbing compounds (organic UV filters) in aquatic biota. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, (404), 2597-2610.

Gago-Ferrero, P., Mastroianni, N., Díaz-Cruz, M. S., i Barceló, D. (2013). Fully automated determination of nine ultraviolet filters and transformation products in natural waters and wastewaters by on-line solid phase extraction–liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1294(0), 106-116.

Gago-Ferrero, P., Díaz-Cruz, S., Barceló, D. (2013b). Multi-residue method for trace level determination of UV filters in fish based on pressurized liquid extraction and liquid chromatography-quadrupole-linear ion-trap-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1286(0), 93-101.

González-Mariño, I., Quintana, J. B., Rodríguez, I., i Cela, R. (2011). Evaluation of the occurrence and biodegradation of parabens and halogenated by-products in wastewater by accurate-mass liquid chromatography-quadrupole-time-of-flight-mass spectrometry (LC-QTOF-MS). *Water Research*, 45(20), 6770-6780.

Gottschall, N., Topp, E., Metcalfe, C., Edwards, M., Payne, M., Kleywegt, S, i Lapen, D. R. (2012). Pharmaceutical and personal care products in groundwater, subsurface drainage, soil, and wheat grain, following a high single application of municipal biosolids to a field. *Chemosphere*, 87(2), 194-203.

Inui, M., Adachi, T., Takenaka, S., Inui, H., Nakazawa, M., Ueda, M., Miyatake, K. (2003). Effect of UV screens and preservatives on vitellogenin and choriogenin production in male medaka (*Oryzias latipes*). *Toxicology*, 194(1–2), 43-50.

Kasprzyk-Hordern, B., Dinsdale, R. M., i Guwy, A. J. (2008). The occurrence of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs in surface water in south Wales, UK. *Water Research*, 42(13), 3498-3518.

Kunz, P. Y., Galicia, H. F., i Fent, K. (2006). Comparison of in vitro and in vivo estrogenic activity of UV filters in fish. *Toxicological Sciences*, 90(2), 349-361.

Labboy-Nieves, E. N., Schafnner, F. C., Abdelhadi, A., Goosen, M. F. A. (2008) Environmental Management, Sustainable Development and Human Health. Taylor i Francis Group (London, UK).

Lee, I., Lee, S., i Oh, J. (2010). Occurrence and fate of synthetic musk compounds in water environment. *Water Research*, 44(1), 214-222.

Leiker, T. J., Abney, S. R., Goodbred, S. L., i Rosen, M. R. (2009). Identification of methyl triclosan and halogenated analogues in male common carp (*Cyprinus carpio*) from Las Vegas bay and semipermeable membrane devices from Las Vegas wash, Nevada. *Science of the Total Environment*, 407(6), 2102-2114.

Meinerling, M., i Daniels, M. (2006). A validated method for the determination of traces of UV filters in fish using LC–MS/MS. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 386(5), 1465-1473.

Miège, C., Choubert, J. M., Ribeiro, L., Eusèbe, M., i Coquery, M. (2009). Fate of pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants – conception of a database and first results. *Environmental Pollution*, 157(5), 1721-1726.

Nagtegaal, M., Ternes, T. A., Baumann, W., i Nagel, R. (1997). UV-filtersubstanzen in wasser und fischen. *Umweltwissenschaften Und Schadstoff-Forschung*, 7(2), 79-86.

O'Toole, S., i Metcalfe, C. (2006). Synthetic musks in fish from urbanized areas of the lower Great Lakes, Canada. *Journal of Great Lakes Research*, 32(2), 361-369.

Ortiz de García, S., Pinto Pinto, G., García Encina, P., i Irusta Mata, R. (2013). Consumption and occurrence of pharmaceutical and personal care products in the aquatic environment in Spain. *Science of the Total Environment*, 444(0), 451-465.

Peck, A. M. (2006). Analytical methods for the determination of persistent ingredients of personal care products in environmental matrices. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 386, 907-939.

Pedrouzo, M., Borrull, F., Marcé, R.M., Pocurull, E. (2010). Stir-bar-sorptive extraction and ultra-high-performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry for simultaneous analysis of UV filters and antimicrobial agents in water samples. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 397(7), 2833-2839.

Pedrouzo, M., Borrull, F., Marcé, R. M., i Pocurull, E. (2009). Ultra-high-performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry for determining the presence of eleven personal care products in surface and wastewaters. *Journal of Chromatography A*, 1216(42), 6994-7000.

Pedrouzo, M., Borrull, F., Marcé, R. M., i Pocurull, E. (2011). Analytical methods for personal-care products in environmental waters. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 30(5), 749-760.

POSEIDON Project, Assessment of Technologies for the Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products in Sewage and Drinking Water Facilities to Improve the Indirect Potable Water Reuse. 2004 (<http://poseidon.bafg.de/servlet/is/2884/>)

Regueiro, J., Becerril, E., Garcia-Jares, C., i Llompart, M. (2009). Trace analysis of parabens, triclosan and related chlorophenols in water by headspace solid-phase microextraction with in situ derivatization and gas chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1216(23), 4693-4702.

Reiner, J. L., Wong, C. M., Arcaro, K. F., i Kannan, K. (2007). Synthetic musk fragrances in human Milk from the united states. *Environmental Science and Technology*, 41(11), 3815-3820.

Reiss, R., MacKay, N., Habig, C., i Griffin, J. (2002). An ecological risk assessment for triclosan in lotic systems following discharge from wastewater treatment plants in the united states. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 21(11), 2483-2492.

Rimkus, G. G., i Wolf, M. (1995). Nitro musk fragrances in biota from freshwater and marine environment. *Chemosphere*, 30(4), 641-651.

Rüdel, H., Böhmer, W., Müller, M., Fliedner, A., Ricking, M., Teubner, D., i Schröter-Kermani, C. (2013). Retrospective study of triclosan and methyl-triclosan residues in fish and suspended particulate matter: Results from the German environmental specimen bank. *Chemosphere*, 91(11), 1517-1524.

Sánchez, L. (2007). *Estudio de la fotodegradación de compuestos orgánicos mediante microextracción en fase sólida, cromatografía de gases y espectrometría de masas*. (Tesis doctoral - Universidad de Santiago de Compostela).

Schramm, K. -, Kaune, A., Beck, B., Thumm, W., Behechti, A., Kettrup, A., i Nickolova, P. (1996). Acute toxicities of five nitromusk compounds in daphnia, algae and photoluminescent bacteria. *Water Research*, 30(10), 2247-2250.

Singer, H., Müller, S., Tixier, C., i Pillonel, L. (2002). Triclosan: Occurrence and fate of widely used biocide in the aquatic environment: Field measurements in wastewater treatment plants, surface waters and lake sediments. *Environmental Science and Technology*, 32(23), 4998-5004.

Skoog, D. A., Crouch S. R., i Holler, F. J. (2008) Principles of Instrumental Analysis. Cengage Learning Editors (Hampshire, UK).

Terasaki, M., Makino, M., i Tatarazako, N. (2009) Acute toxicity of parabens and their chlorinated by-products with *Daphnia magna* and *Vibrio fischeri* bioassays. *Journal of Applied Toxicology*, 29, 242-247

Oficina d'avaluació de riscos de la salut i del medi ambient (Office of Environmental Health Hazard Assessment, OEHHA, California). Green Chemistry Hazard Traits (2012)

Weigel, S., Kuhlmann, J., i Hühnerfuss, H. (2002). Drugs and personal care products as ubiquitous pollutants: Occurrence and distribution of clofibric acid, caffeine and DEET in the North Sea. *Science of the Total Environment*, 295(1-3), 131-141.

Wu, C., Spongberg, A. L., Witter, J. D., Fang, M., Ames, A., i Czajkowski, K. P. (2010). Detection of pharmaceuticals and personal care products in agricultural soils receiving biosolids application. *CLEAN - Soil, Air, Water*, 38(3), 230-237.

Yang, J., i Metcalfe, C. D. (2006). Fate of synthetic musks in a domestic wastewater treatment plant and in an agricultural field amended with biosolids. *Science of the Total Environment*, 363(1-3), 149-165.

Yin, J., Wang, H., Zhang, J., Zhou, N., Gao, F., Wu, Y., i Shao, B. (2012). The occurrence of synthetic musks in human breast milk in Sichuan, China. *Chemosphere*, 87(9), 1018-1023.

Zenker, A., Schmutz, H., i Fent, K. (2008). Simultaneous trace determination of nine organic UV-absorbing compounds (UV filters) in environmental samples. *Journal of Chromatography A*, 1202(1), 64-74.

Zhang, Z., Ren, N., Li, Y. F., Kunisue, T., Gao, D., i Kannan, K. (2011). Determination of benzotriazole and benzophenone UV filters in sediment and sewage sludge. *Environmental Science and Technology*, 45, 3909-3916

.





## ANNEX 1

Dades de toxicitat aguda dels Personal Care Products (Adaptat de Brausch i Rand, 2011):

	Compost	Espècies	Grup tròfic	Duració de l'assaig	LC50 (mh/l)	Referència
Antimicrobials	TCS	<i>D. magna</i>	Invertebrat	48 h	0.39	1
		<i>Oryzias latipes</i>	Peix	96 h	0.602 (larva) 0.399 (embrió)	2
		<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	Alga	72 h Creixement	0.53 (µg/l)	3
	TCC	<i>D. magna</i>	Invertebrat	48 h	0.01	4
		<i>Salmo gairdneri</i>	Peix	96 h	0.12	4
		<i>L. macrochirus</i>	Peix	96 h	0.097	4
		<i>P. subcapitata</i>	Alga	72 h Creixement	0.017 (µg/l)	3
Repel·lents d'insecte	1,4-dichlorobenzene	<i>D. magna</i>	Invertebrat	24, 48 h Inmobilització	1.6, 0.7	5, 6
		<i>Danio rerio</i>	Peix	24 h, 96 h	4.25, 2.1	7, 8
		<i>Scenedesmus pannonicus</i>	Alga	72 h Creixement	31	5
	DEET	<i>D. magna</i>	Invertebrat	48 h, 96 h	160, 108	9
		<i>P. promelas</i>	Peix	96 h	110	10
Fragàncies	MA	<i>P. subcapitata</i>	Alga	72 h	>Sol.	12
		<i>D. magna</i>	Invertebrat	48 h	EC50 = 0.62	12
		<i>D. magna</i>	Invertebrat	24, 48 h	>Sol., 5.6	11
	MK	<i>D. magna</i>	Invertebrat	48 h	>0.46	12
		<i>D. rerio</i>	Peix	96 h Supervivència, Ecllosió	>0.4	11
		<i>P. subcapitata</i>	Alga	72 h	>Sol.	12
		<i>D. magna</i>	Invertebrat	24 h	>Sol.	12
	MM	<i>Danio rerio</i>	Peix	96 h Supervivència, Ecllosió	>0.4	13
		<i>P. subcapitata</i>	Alga	72 h	>Sol.	12
		<i>P. subcapitata</i>	Alga	72 h	>Sol.	12
	MT	<i>P. subcapitata</i>	Alga	72 h	>Sol.	12
	MX	<i>D. magna</i>	Invertebrat	24, 48 h Mobilitat	EC50 ≥ Sol.	14
		<i>D. rerio</i>	Peix	96 h Supervivència, Ecllosió	>0.4	13
		<i>P. subcapitata</i>	Alga	72 h	>Sol.	12
	ADBI	<i>D. rerio</i>	Peix	96 h Supervivència, Ecllosió	>1.0	15
		<i>D. rerio</i>	Peix	96 h Malformation	LOEC ~ 0.65	16
		<i>O. latipes</i>	Peix	96 h Supervivència	1.97	17
	HHCB	<i>N. spinipes</i>	Invertebrat	96 h	1.9	11
		<i>A. tonsa</i>	Invertebrat	48 h	0.47	16
		<i>D. rerio</i>	Peix	96 h Supervivència, Ecllosió	>0.67	16
		<i>D. rerio</i>	Peix	96 h Malformacions	LOEC ~ 0.45	16
		<i>O. latipes</i>	Peix	96 h Supervivència	0.95	17
	AHTN	<i>N. spinipes</i>	Invertebrat	96 h	0.61	11
		<i>A. tonsa</i>	Invertebrat	48 h	0.71	16
		<i>D. rerio</i>	Peix	96 h Malformation	LOEC ~ 0.1	16
		<i>D. rerio</i>	Peix	96 h Supervivència, Ecllosió	>0.67	15
		<i>O. latipes</i>	Peix	96 h Supervivència	1	17

Parabens	Benzylparaben	<i>D. magna</i>	Invertebrat	48 h	4	19
		<i>D. magna</i>	Invertebrat	24 h, 48 h Mobilitat	5.2, 6	18
		<i>P. promelas</i>	Peix	48 h	3.3	19
	Butylparaben	<i>D. magna</i>	Invertebrat	48 h	5.3	19
		<i>D. magna</i>	Invertebrat	24 h, 48 h Mobilitat	6.2, 6	18
		<i>P. promelas</i>	Peix	48 h	4.2	19
	Ethylparaben	<i>D. magna</i>	Invertebrat	48 h	18.7	19
		<i>D. magna</i>	Invertebrat	24 h, 48 h Mobilitat	25, 23	18
		<i>P. promelas</i>	Peix	48 h	34.3	19
	Isobutylparaben	<i>D. magna</i>	Invertebrat	48 h	7.6	19
		<i>P. promelas</i>	Peix	48 h	6.9	19
	Isopropylparaben	<i>D. magna</i>	Invertebrat	48 h	8.5	19
		<i>P. promelas</i>	Peix	48 h	17.5	19
	Methylparaben	<i>D. magna</i>	Invertebrat	48 h	24.6	18
		<i>D. magna</i>	Invertebrat	24 h, 48 h Mobilitat	32, 21	18
		<i>P. promelas</i>	Peix	48 h	>Sol.	19
	Propylparaben	<i>D. magna</i>	Invertebrat	48 h	12.3	19
		<i>D. magna</i>	Invertebrat	24 h, 48 h Mobilitat	13, 7	18
		<i>P. promelas</i>	Peix	48 h	9.7	19
Filtres UV	Benzophenone-3	<i>D. magna</i>	Invertebrat	48 h Inmobilitat	1.9	20
	Benzophenone-4	<i>D. magna</i>	Invertebrat	48 h Inmobilitat	50	20
	4MBC	<i>D. magna</i>	Invertebrat	48 h Inmobilitat	0.56	20

### Referències Annex 1

(1) Orvos et al. (2002), (2) Ishibashi et al. (2004), (3) Yang et al. (2008), (4) TCC Consortium (2002), (5) Canton et al. (1985), (6) Calamari et al. (1982), (7) Roederer (1990), (8) Calamari et al. (1983), (9) Seo et al. (2005), (10) Brooke et al. (1984), (11) Michael and Grant (1974), (12) Schramm et al. (1996), (13) Tas et al. (1997), (14) Hughes and Krishnaswami (1985), (15) Van der Plassche and Balk (1997), (16) Dietrich and Chou (2001), (17) Yamauchi et al. (2008), (18) Bazin et al. (2010), (19) Dobbins et al. (2009), (20) Fent et al., 2009.

\* Per veure referències completes, consultar :

Brausch, J. M., & Rand, G. M. (2011). A review of personal care products in the aquatic environment: Environmental concentrations and toxicity. *Chemosphere*, 82(11), 1518-1532

## ANNEX 2

Dades de toxicitat crònica dels Personal Care Products (Adaptat de Brausch i Rand, 2011):

	Compost	Espècies	Grup tròfic	Punt final (EndPoint)	LOEC (µg/l)	Referència
Antimicrobials	Triclosan	D. magna	Invertebrats	21 d Reproducció	200	1
		O. latipes	Peix	21 d Creixement, Fecunditat HSI and GSId, VTGe	200, No Effect, 200, 20	3
		O. latipes	Peix	14 d Hatchability	IC25 = 290	2
		Danio rerio	Peix	9 d Hatchability	IC25 = 160	2
		P. subcapitata	Alga	72 h Creixement	EC25 = 3.4	2, 4
		L. gibba	Planta	7 d Creixement	EC50 ≥ 62.5	1
		S. herbacea	Planta	28 d Germinació, Morfologia	100 , 10	5
		E. prostrata	Planta	28 d Germinació, Morfologia	No effect, 1000	5
		B. frondosa	Planta	28 d Germinació, Morfologia	100, 10	5
	Triclocarban	D. magna	Invertebrats	21 d Creixement	4.7	6
		P. subcapitata	Alga	14 d Creixement	10 000	6
Repel·lents d'insecte	1,4-dichlorobenzene	D. magna	Invertebrats	21 d Reproducció	NOEC (µg/l) = 0.3	7
		P. promelas	Peix	33 d Creixement	NOEC (µg/l) = 0.57	8
		D. rerio	Peix	28 d Creixement	NOEC (µg/l) = 1	9
Fragàncies	Musk ketone (MK)	D. magna	Invertebrats	21 d Desenvolupament, Reproducció	340	10
		D. rerio	Peix	ELS 48 h Supervivència	33	12
		O. mykiss	Peix	21 d Reproducció	EC50 = 169-338	13
		P. subcapitata	Alga	72 h Creixement, Biomass	EC50 = 244, 118	16
	Musk moskene (MM)	D. magna	Invertebrats	21 d Supervivència	LC50 ≥ Sol.	17
		O. mykiss	Peix	21 d Reproducció	EC50 ≥ Sol.	15
	Musk xylene (MX)	D. magna	Invertebrats	21 d Supervivència	LC50 = 680	18
		D. rerio	Peix	14 d Supervivència	LC50 = 400	19
		P. subcapitata	Alga	72 h Creixement, Biomass	EC50 ≥ Sol.a	20
	Celestolide (ADBI)	N. spinipes	Invertebrats	7 d Desenvolupamental Rate, Supervivència	100	11
		A. tonsa	Invertebrats	5 d Desenvolupamental Rate	EC50 = 160	14
		A. tonsa	Invertebrats	5 d Juvenile Supervivència	600	14
	Galaxolide (HHCB)	D. magna	Invertebrats	21 d Desenvolupament, Reproducció	282 (EC50)	11
		D. magna	Invertebrats	21 d Creixement, Supervivència	205	21
		D. magna	Invertebrats	21 d Supervivència	LC50 = 293	22
		D. rerio	Peix	21 d Supervivència	LC50 = 452	22
		O. latipes	Peix	72 h VTG, ER±f	500	24
		P. subcapitata	Alga	72 h Creixement, Biomass	466	25

Fragàncies	Galaxolide (HHCB)	P. subcapitata	Alga	72 h Creixement, Biomass	EC50 ≥ 854, 723	26
	Tonalide (AHTN)	D. magna	Invertebrats	21 d Creixement, Supervivència	184-401	23
		D. magna	Invertebrats	21 d Desenvolupament, Reproducció	244 (EC50)	24
		D. rerio	Peix	21 d Supervivència	LC50 = 314	36
		O. latipes	Peix	72 h VTG, ER $\pm$ f	500	26
		P. subcapitata	Alga	72 h Creixement, Biomass	797-835	25
		P. subcapitata	Alga	72 h Creixement, Biomass	EC50 ≥ 797, 468	26
Parabens	Benzylparaben	D. magna	Invertebrats	7 d Creixement, Reproducció	200, 2600	27
		P. promelas	Peix	7 d Creixement	1700	27
	Butylparaben	D. magna	Invertebrats	7 d Creixement, Reproducció	200, 2600	27
		P. promelas	Peix	7 d Creixement	1000	27
		S. trutta	Peix	10 d VTG	134	28
	Ethylparaben	D. magna	Invertebrats	7 d Creixement, Reproducció	9000, 2300	27
		P. promelas	Peix	7 d Creixement	17 000	27
	Isobutylparaben	D. magna	Invertebrats	7 d Creixement, Reproducció	300, 2000	27
		P. promelas	Peix	7 d Creixement	3500	27
	Isopropylparaben	D. magna	Invertebrats	7 d Creixement, Reproducció	4000, 2000	27
		P. promelas	Peix	7 d Creixement	9000	27
	Methylparaben	D. magna	Invertebrats	7 d Creixement, Reproducció	6000, 1500	27
		P. promelas	Peix	7 d Creixement	25 000	27
	Propylparaben	D. magna	Invertebrats	7 d Creixement, Reproducció	400, 6000	27
		P. promelas	Peix	7 d Creixement	2500	27
		O. latipes	Peix	7 d VTG	99 00g	29
Filtres UV	Benzophenone-1	P. promelas	Peix	14 d VTG	4919.4	29
		O. mykiss	Peix	14 d VTG, Creixement	4919	30
	Benzophenone-2	P. promelas	Peix	14 d VTG	8782.9	31
		O. mykiss	Peix	14 d VTG, Creixement	8783	30
	Benzophenone-3	O. mykiss	Peix	14 d Creixement	3900	30
	Benzophenone-4	O. mykiss	Peix	14 d Creixement	4897	30
	3BC	P. promelas	Peix	14, 21 d VTG	435, 74	33, 34
		O. mykiss	Peix	14 d VTG, Creixement	453	30
	4MBC	O. mykiss	Peix	14 d Creixement	415	30
	Et-PABA	P. promelas	Peix	14 d VTG	4394	32

Referències Annex 2:

(1) Orvos et al. (2002), (2) Tatarazako et al. (2004), (3) Ishibashi et al. (2004), (4) Yang et al. (2008), (5) Stevens et al. (2009), (6) TCC Consortium (2002), (7) Kuehn et al. (1989), (8) Carlson and Kosian (1987), (9) Adema and de Ruiter (1987), (10) Breitholtz et al. (2003), (11) Grutzner (1995b), (12) Carlsson and Norrgren (2004), (13) Grutzner (1995c), (14) Tas et al. (1997), (15) Chou and Dietrich (1999), (16) Grutzner (1995a), (17) Schramm et al. (1996), (18) Adema and Langerwerf (1985a,b), (19) Sousa and Suprenant (1984), (20) Payne and Hall (1979), (21) Wuthrich (1996a), (22) Gooding et al. (2006), (23) Wuthrich (1996b), (24) Yamauchi et al. (2008), (25) Van der Plassche and Balk (1997), (26) Van Dijk (1997), (27) Dobbins et al. (2009), (28) Bjerregaard et al. (2008), (29) Inui et al. (2003), (30) Kunz et al. (2006c), (31) Schmitt et al. (2008), (32) Fent et al. (2008), (33) Kunz et al. (2006a), (34) Kunz et al. (2006b)

\* Per veure referències completes, consultar :

Brausch, J. M., & Rand, G. M. (2011). A review of personal care products in the aquatic environment: Environmental concentrations and toxicity. *Chemosphere*, 82(11), 1518-1532

